



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**STUDIUM VLASTNOSTÍ ETTRINGITU
V DLOUHODOBÉM HORIZONTU**

STUDY OF PROPERTIES OF ETTRINGITE IN LONG TERM HORIZON

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lucie Křížanová

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

| | |
|-------------------------|---|
| Studijní program | N3607 Stavební inženýrství |
| Typ studijního programu | Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia |
| Studijní obor | 3607T020 Stavebně materiálové inženýrství |
| Pracoviště | Ústav technologie stavebních hmot a dílců |

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | |
|-----------------|---|
| Student | Bc. Lucie Křížanová |
| Název | Studium vlastností ettringitu v dlouhodobém horizontu |
| Vedoucí práce | prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc. |
| Datum zadání | 31. 3. 2017 |
| Datum odevzdání | 12. 1. 2018 |

V Brně dne 31. 3. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,
MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,
MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

HEWLETT, P., C., Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, ISBN-13 978-0-7506-6256-7.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

BARNETT, S. J., MACPHEE, D. E., CRAMMONDB, N. J. Extent of immiscibility in the ettringite-thaumasite system. Cement and Concrete Composites, Kidlington: Elsevier, 2003, 25(8).

POURCHEZ, J., VALDIVIESO, F., GROSSEAU, P. GUYONNET, R., GUILHOT, B. Kinetic modeling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite. Cement and Concrete Research, 2006, 36 (11).

HARGIS, C. W., TELESKA, A., MONTERIO P. J. M. Calcium sulfoaluminate (Ye'selinite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. Cement and Concrete Research. 2014, 65.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Při výzkumu termodynamické stability ettringitu se vyskytla hypotéza, že za určitých teplotních a/nebo vlhkostních poměrů event. za určité hodnoty pH není ettringit stabilní. Proto proveďte:

- Dlouhodobé sledování mineralogického složení ettringitu připraveného hydratací yeelimitu.
- Dlouhodobé sledování morfologie ettringitu připraveného hydratací yeelimitu.
- Dlouhodobé sledování mineralogického složení ettringitu připraveného přímou syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého.
- Dlouhodobé sledování morfologie složení ettringitu připraveného přímou syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého.

Rozsah práce cca 80 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na sledování vlastností ettringitu v dlouhodobém horizontu, především jeho termodynamické stability. Ettringit byl připraven dvojím způsobem. V první části se jedná o způsob hydratace yeelimitu, v druhé části je pak ettringit připraven adicí síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, AFt a AFm fáze, ettringit, thaumasit, yeelimit, ternesit, CSA cementy

ABSTRACT

This thesis is focused on monitoring attributes of ettringite in long term horizon, especially on his thermodynamic stability. Ettringit was prepared in two ways. Firstly, it is a method of hydration of yeelimite, secondly, ettringit is prepared by addition of aluminium sulphate and calcium hydroxide.

KEYWORDS

Portland cement, AFt and AFm phase, ettringite, thaumasite, yeelimite, ternesite, CSA cements

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Lucie Křížanová *Studium vlastností ettringitu v dlouhodobém horizontu*. Brno, 2017. 92 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 6. 1. 2018

Bc. Lucie Křížanová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala především paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. za odborné a pedagogické vedení, dále pak Ing. Janě Mokré a všem ostatním zaměstnancům ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu zpracovávání diplomové práce pomohli.

OBSAH

| | |
|---|----|
| ÚVOD | 9 |
| I. TEORETICKÁ ČÁST | 10 |
| 1 CEMENT | 10 |
| 1.1 Výroba portlandského cementu | 10 |
| 1.2 Portlandský slínek | 11 |
| 1.3 Složení portlandského slínku | 11 |
| 1.3.1 Trikalciumpsilikát – Alit C_3S | 12 |
| 1.3.2 Dikalciumpsilikát – Belit C_2S | 13 |
| 1.3.3 Tetraalkaliumaluminátferit – Brownmillerit (Celit) C_4AF | 13 |
| 1.3.4 Trikalciumaluminát – C_3A | 14 |
| 1.3.5 Skelná fáze | 14 |
| 1.3.6 Vedlejší složky portlandského slínku | 14 |
| 1.4 Hydratace cementu | 15 |
| 2 AFM A AFT FÁZE | 17 |
| 3 ETTRINGIT | 18 |
| 3.1 Základní charakteristika | 18 |
| 3.2 Primární ettringit | 19 |
| 3.3 Sekundární ettringit | 20 |
| 3.4 Termodynamická stabilita ettringitu | 21 |
| 4 THAUMASIT | 26 |
| 4.1 Základní charakteristika | 26 |
| 4.2 Vznik thaumasitu | 27 |
| 5 YEELIMIT | 28 |
| 5.1 CSA cementy | 29 |
| 6 TERNESIT | 31 |
| II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 32 |
| CÍL PRÁCE | 32 |
| 1 METODIKA PRÁCE | 32 |
| 2 POSTUP PRÁCE | 33 |
| 2.1 Dlouhodobé sledování termodynamické stability ettringitu na bázi yeelimitu v soustavě s alitem | 33 |
| 2.2 Založení expozice pro sledování termodynamické stability ettringitu na bázi síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého v soustavě s alitem | 35 |
| 3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A SUROVINY | 36 |
| 3.1 Použité přístroje | 36 |
| 3.2 Použité suroviny | 36 |
| 4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ | 37 |
| 4.1 Dlouhodobé sledování termodynamické stability ettringitu na bázi yeelimitu v soustavě s alitem | 37 |
| 4.2 Založení expozice pro sledování termodynamické stability ettringitu na bázi síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého v soustavě s alitem | 56 |
| DISKUZE VÝSLEDKŮ | 83 |
| ZÁVĚR | 85 |
| POUŽITÁ LITERATURA | 86 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 91 |
| SEZNAM TABULEK | 92 |

ÚVOD

Beton je bezesporu nejvíce používaným stavebním materiálem. Pro jeho výrobu je potřeba portlandský cement, jehož produkce však není příliš šetrná k životnímu prostředí. I přes to, že jsou v současné době používány různé příměsi nebo odpadní suroviny, které upravují vlastnosti nebo snižují množství použitého cementu, je emise skleníkových plynů a devastace krajiny stále značně diskutována.

Primární ettringit je produkt rané hydratační fáze cementu, kde vzniká reakcí mezi trikalciumaluminátem a sádrovcem. Zde se jedná o neškodnou a přínosnou složku portlandského cementu. Na druhou stranu může v zatvrdlém betonu procesem tzv. síranové koroze vznikat sekundární ettringit, jehož rozpínání je příčinou degradace cementových výrobků. Jak primární, tak sekundární ettringit se může za určitých podmínek transformovat do thaumasitu, minerálu jemu příbuznému, který proniká hlouběji do cementové matrice a způsobuje poškození většího rozsahu než ettringit.

Práce v první části navazuje na předchozí studie, kde byl ettringit připraven hydratací minerálu yeelimitu v soustavě s alitem. Ve druhé části je pak práce věnována založení expozice pro dlouhodobé sledování ettringitu, připraveného adicí síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého v soustavě s alitem.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CEMENT

Cement je hydraulické pojivo, které po smíchání s vodou vytváří kaši, která v důsledku hydratačních reakcí a procesů tuhne a tvrdne. Tento proces probíhá jak na suchu, tak i ve vodě. [1]

Po přesném dávkování cementu a jeho smíchání s kamenivem a vodou musí vzniknout beton nebo malta, které si zachovávají po dostatečnou dobu vhodnou zpracovatelnost. Po předepsané době musí mít danou pevnost a dlouhodobou objemovou stálost.

Podle normy ČSN EN 197-1 se cementy dělí do 5 základních skupin, které se označují římskými číslicemi I–V. Dále se cementy dělí podle třídy normalizované pevnosti, což je pevnost v tlaku cementu po 28 dnech zrání, udávané v MPa či $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Třídy pevnosti jsou 32,5, 42,5 a 52,5. Cementy s vyšší počáteční pevností se označují písmenem R. [2]

Tabulka č. 1: Dělení cementu dle směsnosti (ČSN EN 197-1 ed. 2)

| Druh cementu | Název cementu |
|--------------|---------------------------|
| CEM I | Portlandský cement |
| CEM II | Portlandský cement směsný |
| CEM III | Vysokopecní cement |
| CEM IV | Purolánový cement |
| CEM V | Směsný cement |

1.1 VÝROBA PORTLANDSKÉHO CEMENTU

Pro výrobu portlandského cementu potřebujeme suroviny, které se dělí do tří základních skupin:

Do první skupiny patří základní suroviny, které tvoří převážnou část směsi. Radíme zde vápenec a zeminy. Nejvhodnějším vápencem je vápenec slinitý, mezi nejvhodnější zeminy patří zeminy zpevněné (břidly, břidlice) a nezpevněné (jíly a hlíny). Tyto suroviny mohou však obsahovat různé škodlivé látky, jimiž jsou například sírany, které mohou negativně ovlivnit pecní atmosféru a následně jako součást slínky mohou negativně ovlivnit i průběh jeho tuhnutí. Dalšími

škodlivinami mohou být oxid hořečnatý MgO , oxid fosforečný P_2O_5 , alkálie, K_2O nebo Na_2O .

Druhou skupinu tvoří suroviny korigující (korekční), které jsou ve směsi zastoupené v menším množství. Tyto suroviny upravují obsah oxidu vápenatého, železitého a křemičitého.

Poslední skupinou jsou zušlechťující přísady, které se ještě dále rozdělují do tří skupin. Nejdůležitější skupinou jsou intenzifikátory, díky kterým je možno snížit teplotu výpalu až o $100\text{ }^\circ\text{C}$. Následují mineralizátory, které upřednostňují tvorbu jednoho minerálu na úkor druhého, což bývá většinou tvorba C_3S namísto C_2S . Třetí skupinou jsou legující přísady, které zlepšují kvalitu a melitelnost slínku. Zušlechťující přísady nejčastěji tvoří fluoridy, které se využívají jako intenzifikátory a mineralizátory, dále sádrovec (mineralizátor a legující přísada) a fosfáty, které slouží jako legující přísady a intenzifikátory. [3] [4]

1.2 PORTLANDSKÝ SLÍNEK

Portlandský slínek je jednou ze dvou hlavních složek portlandského cementu. Je to produkt výpalu surovinové moučky a obsahuje vhodný poměr čtyř hlavních oxidů: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Ty dohromady tvoří více než 90 % z celkové hmoty slínku a mají významný vliv na vlastnosti cementu. Další složkou je síran vápenatý dihydrát neboli sádrovec, jehož chemický vzorec je $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Množství výše zmíněných oxidů je do slínku předem stanoveno pomocí modulů, což je různý poměr těchto oxidů ve vstupní surovině. Je znám hydraulický, silikátový, aluminátový, kalorický modul, modul agresivity a stupeň sycení dle Lea-Parkera.

Jakmile je surovinová směs připravena, nastává výpal, během něhož dojde k tvorbě portlandského slínku. Během 5 stádií dochází k uvolnění volně vázané vody a k tvorbě slínkových minerálů. [5] [6] [7]

1.3 SLOŽENÍ PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

Mezi nejvýznamnější slínkové minerály v portlandském slínku, které jej tvoří z více jak 90 %, jsou považovány: trikalciumpsilikát, dikalciumsilikát, tetrakalcium

aluminátferit a trikalciumaluminát. Dále jsou zde obsaženy skelná fáze, periklas a volné vápno. Všechny tyto sloučeniny se podílejí na základních vlastnostech cementu. Níže je uvedena tabulka se vzorci, slovním označením a obsahem těchto sloučenin v portlandském slínku. [2] [4] [6]

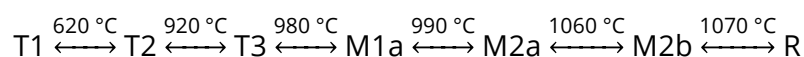
Tabulka č. 2: Přehled sloučenin v portlandském slínku

| | Název | Vzorec | Slovní značení | Obsah [%] |
|----------------------------|---------------------------|---------|---------------------|-----------|
| Základní sloučeniny | Trikalciumsilikát | C_3S | Alit | 35–75 |
| | Dikalciumsilikát | C_2S | Belit | 5–40 |
| | Tetrakalciumaluminátferit | C_4AF | Brownmillerit/Celit | 9–14 |
| | Trikalciumaluminát | C_3A | – | 3–15 |
| Nečistoty | Oxid hořečnatý | MgO | Periklas | <5 |
| | Oxid vápenatý | CaO | Volné vápno | <4 |

1.3.1 TRIKALCIUMSILIKÁT – ALIT C_3S

Alit, jehož chemický vzorec je $3CaO \cdot SiO_2$, má vysokou reaktivnost, která se projevuje rychlým růstem počátečních pevností, a také značným vývinem tepla 500 kJ/kg. Z tohoto důvodu je u cementů, u kterých je žádoucí nižší vývin hydratačního tepla, požadováno množství alitu menší než 50 %, někdy dokonce méně než 35 %. V portlandském slínku je tato sloučenina zastoupena v množství 60–65 %. Akcesoricky jsou v něm zastoupeny oxidy hliníku a hořčíku. Mezi negativní vlastnosti alitu patří podpora síranové koroze a vytváření výkvětů. Na druhou stranu umožňuje použití vysokého podílu pucolánu – zejména strusky.

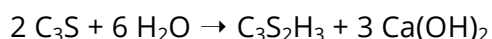
Alit se obvykle vytvoří kombinací C_2S a CaO při teplotě vyšší než 1250 °C. Za normálních podmínek se vyskytuje v nestabilním podchlazeném stavu s triklinickou strukturou. S rostoucí teplotou se také mění struktura alitu, kdy z původní triklinické struktury vzniká monoklinická a následně ještě trigonální. V průmyslovém slínku je alit tvořen pouze modifikacemi M1a a M2b, modifikace T2 se vyskytuje výjimečně. Přibližné teploty přechodu jsou následující:



Navržená teplota slinování pro čisté C_3S fáze je 1600 °C, což je teplota výrazně vyšší, než teplota 1450 °C, která je dosažena v průmyslové peci. Když je čistý vzorek C_3S uhašen za teploty slinování, podstupuje všechny transformace

uvedeny výše, a nakonec získá triklinickou formu T1. Kalení je nezbytné, protože jinak by se alit mohl zpět oddělovat do C_2S a CaO , jelikož pod teplotou $1250\text{ }^{\circ}C$ je alit metastabilní.

Při hydrataci alitu vzniká hydroxid vápenatý, který může za přítomnosti síranových vod nebo kyselých dešťů přispět ke tvorbě sekundárního ettringitu. Jeho tvorba má pak za následek rozpínání až destrukci zatvrdlého cementového kamene. [3] [4] [6] [8]

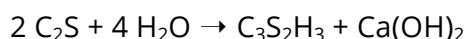


1.3.2 DIKALCIUMSILIKÁT – BELIT C_2S

Belit, $2CaO \cdot SiO_2$, je druhou nejhojněji zastoupenou složkou v portlandském slínku. Ve srovnání s alitem má dikalciumsilikát pomalejší růst pevnosti a také o polovinu nižší hydratační teplo. To se často využívá při výrobě belitového cementu, který se používá u masivních konstrukcí. Tento cement je také vysoce odolný proti agresivnímu prostředí. I když má belit pomalejší růst pevnosti, po přibližně 90 dnech se pevnost s alitem vyrovná. V C_2S je akcesoricky zastoupen oxid draselný K_2O .

Belit se vyskytuje ve 4 modifikacích. β - C_2S se vyskytuje v průmyslových slíncích. Modifikace přítomná během slinování je buď α nebo α' , avšak během pomalého chlazení se tyto polymorfní formy transformují do β fáze. Jelikož γ - C_2S téměř postrádá hydraulické schopnosti, je také její přítomnost v portlandském slínku nežádoucí. Modifikace α' je reaktivnější než β - C_2S a je snadnější dosáhnout její stabilizace. [3] [4] [6] [8] [9]

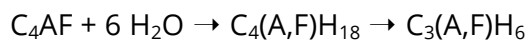
Hydratace belitu:



1.3.3 TETRAKALCIUMALUMINÁTFERIT – BROWNMILLERIT (CELIT) C_4AF

Brownmillerit, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, je tuhý roztok, který má složení pohybující se mezi C_2F – $C_{12}A_7$ – CaO . Celit je součástí světlé mezerní hmoty a je odolný vůči agresivnímu prostředí. Díky obsaženému železu, které zde působí jako tavidlo,

snižuje teplotu výpalu. C_4AF dává poměrně nízké počáteční i koncové pevnosti. V portlandském slínku je zastoupen v množství 10 % a dává hydratační teplo 420 kJ/kg. Hydratace celitu je vyjádřena takto:

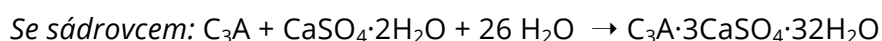
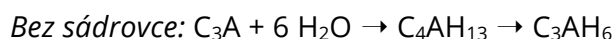


[3] [4] [5] [8] [10]

1.3.4 TRIKALCIUMALUMINÁT – C_3A

I přesto, že je trikalciumaluminát zastoupen v portlandském slínku v nejmenším množství (okolo 8 %), je vývin jeho hydratačního tepla nejvyšší, což je nutné sledovat u výstavby masivních konstrukcí. Společně s MgO a Na_2O se pod mikroskopem jeví jako součást tmavé mezerní hmoty. V bílém cementu nahrazuje C_4AF , což je důvodem pro jeho vysoké ošetřování v raném stádiu hydratace. Kvůli němu není cement odolný vůči agresivnímu prostředí. Jelikož hydratace samotného C_3A s vodou probíhá značnou rychlostí, je nutné k portlandskému slínku přidávat sádrovec v množství 5 %. Ten při reakci s vodou a trikalciumaluminátem vytvoří tzv. primární ettringit, který je dále popsán v kapitole 4.2 Primární ettringit. [3] [4] [8] [10]

Níže jsou uvedeny rovnice hydratace C_3A bez přídavku a s přídavkem sádrovce.



1.3.5 SKELNÁ FÁZE

Jako skelnou fázi označujeme nevykrystalizovaný zbytek taveniny, který obsahuje převážně C_3A , CaO a MgO . V portlandském slínku se vyskytuje v množství 5–20 %. Jelikož skelná fáze váže C_3A , přispívá tím ke zlepšení objemové stálosti, a dále také zlepšuje pevnosti. [4]

1.3.6 VEDLEJŠÍ SLOŽKY PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

V portlandském slínku se nacházejí také další nečistoty a sloučeniny. V množství do 5 % se zde nachází volný oxid hořečnatý MgO . Dále jsou zde přítomny alkálie, především K_2O a Na_2O v množství do 2 %, které způsobují pecní

nálepky. Tyto sloučeniny mohou vyvolat alkálievé rozpínání a tvořit výkvěty. V množství do 1 % působí v portlandském slínku pozitivně P_2O_5 , nad 1 % pak zpomaluje tuhnutí cementu. Do 1 % se zde může nacházet i volné vápno. [4]

1.4 HYDRATACE CEMENTU

Jakmile je cement smíchán s vodou, cementová zrna jsou dispergována ve vodě. Výsledkem je cementová pasta, která je více či méně plastický materiál. Prostor mezi cementovými zrny, který je zaplněn vodou, může být považován za propojený kapilární systém. Množství vody, které bylo použito, nemá vliv pouze na plasticitu nebo konzistenci, ale také na každou důležitou vlastnost čerstvé nebo zatvrdlé pasty.

Mechanismus hydratace

A) Le Chatelierova krystalizační teorie

Tato teorie tvrdí, že slínkové minerály se postupně rozpouštějí do vody. Ve vodě pak dochází k jejich hydrataci na nové hydratační produkty (zplodiny) – tyto pak vykrystalizují.

B) Michaelisova koloidní teorie

Podle této teorie slínková zrna nejdříve reagují s vodou za vzniku koloidního roztoku. Ten se následně přeměňuje v gel a vlivem dalšího zahušťování se změní až v pevnou látku.

C) Současná platná teorie

Tato teorie, která je v současnosti platná, uznává v podstatě obě předchozí teorie. Ve shodě s Le Chatelierovou teorií hydratují C_3A a C_4AF . C_3S a C_2S pak hydratují podle Michaelisovy koloidní teorie. [4]

Stádia hydratace

1. stádium

Toto stádium trvá jen zhruba 5 až 10 minut a velmi přibližně odpovídá počátku tuhnutí. Na zrnech C_3A se díky vodě a sádrovci vytvoří primární ettringit, díky němuž není rychlost hydratace tak vysoká, že by nebylo možné vzniklou cementovou pastu použít v reálném čase.

2. stádium

Stádium tzv. reakčního klidu trvá 5 až 10 hodin a přibližně se shoduje s dobou tuhnutí. Dochází zde ke tvorbě krystalizačních zárodků při hydrataci C_3A a C_4AF a tvorbě koloidních filmů na povrchu C_3S a C_2S .

3. stádium

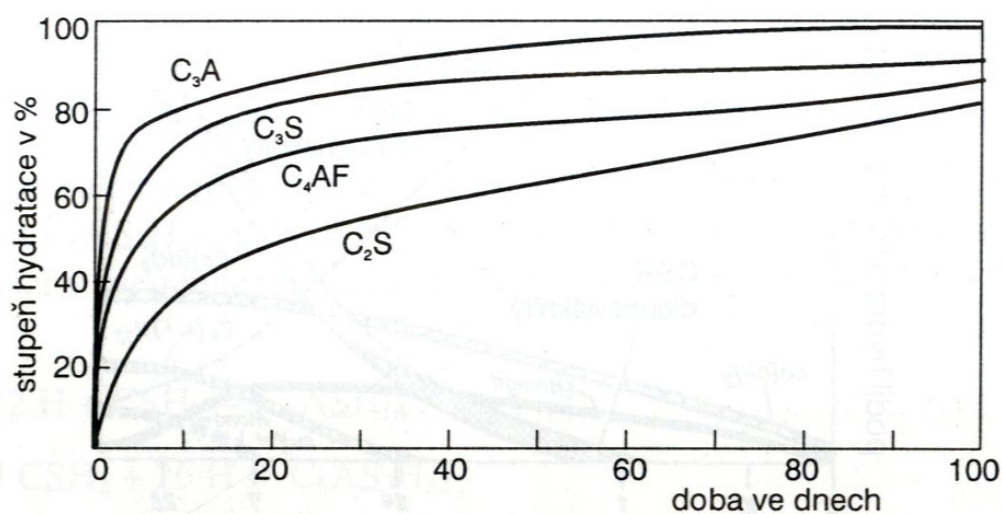
Zde dochází k intenzivní tvorbě C-S-H gelu ve shodě s Michaelisovou teorií a také k intenzivní tvorbě C-A-H (kalciumpydroaluminátových) a C-A-F-H (kalciumpydroaluminátferitových) krystalických fází ve shodě s Le Chatelierovou teorií. Reakční rychlost je vysoká a trvá cca 5 dní. Vznikají zde produkty typu outer, což jsou vnější produkty, které vznikají směrem ven – dostávají se tak do pórů v mikrostruktuře.

4. stádium

Zde naopak vznikají spíše produkty typu inner, které se vytvářejí na místě původních slínkových zrn. Doba tohoto stádia je zhruba 28 dní a probíhá za nízké hydratační rychlosti. Parametrem rychlosti je transport vody dovnitř dosud nezreagovaného (=nezhydratovaného) slínkového zrna. To je pokryto vrstvou hydratačních zplodin.

5. stádium

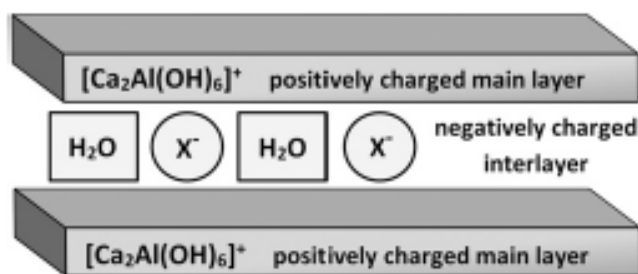
V posledním stádiu dochází k dozrávání struktury, kde se částice z C-S-H gelu linearizují, mají kryptokrystalickou strukturu, a následně se jejich struktura změní na krystalickou. [4]



Obr. 1: Rychlost hydratace jednotlivých slínkových minerálů v čase [7]

2 AFm A AFt FÁZE

AFm fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) jsou hydratované tetrakalciumhlinitanoferitové sloučeniny, jejichž hexagonální nebo pseudohexagonální vrstevnatá struktura se skládá ze dvou opakujících se vrstev. Tyto vrstvy jsou složeny z jedné hlavní pozitivně nabitě vrstvy $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]^+$ a negativně nabitě mezivrstvy $[\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$, kde X představuje buď jeden nabitý anion nebo polovinu dvojité nabitěho aniontu. Tloušťka mezivrstvy závisí na povaze aniontu X a na množství vody v mezivrstvě. Druh aniontů závisí na složení cementu. V portlandském cementu jsou typickými anionty hydroxid (OH^-) a síran (SO_4^{2-}). Pokud se portlandský cement mísí s vápencem, bude anion uhličitan (CO_3^{2-}) a v případě přídavku strusky nebo popílku bude anion hlinitokřemičitan ($\text{AlSiO}_8\text{H}_8^-$). Obsah AFm fáze v hydratovaných cementových pastách je proměnlivý, avšak u mnoha cementů ve směsi se struskou může překročit i 20 %. Nejznámější zástupce skupiny AFm fází je minerál monosulfát, ale patří zde i Karbonátový komplex $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a Friedelova sůl $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. [11]



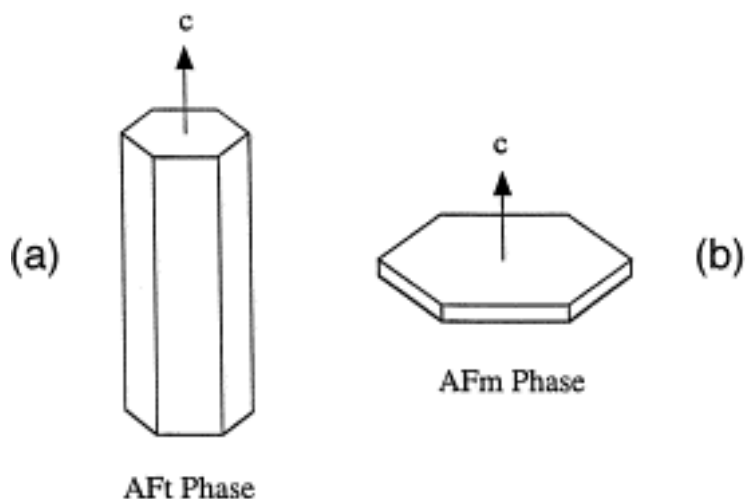
Obr. 2: Schématické znázornění vrstevnaté struktury AFm fáze [52]

Vzorec monosulfátu je $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, což se podle obecného tvaru pro AFm fáze dá zapsat jako $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$. Tento minerál krystalizuje ve formě lístků nebo destiček a vzniká v průběhu pozdějších stádií hydratace portlandského cementu z roztoků trikalciumaluminátu C_3A , sádrovce $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a hydroxidu sodného NaOH . [4] [12] [13]

AFt fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$) je popsána obecným vzorcem $\text{C}_6(\text{A,F})\text{X}_3\text{H}_y$, kde C značí CaO , A je Al_2O_3 , F je symbol pro Fe_2O_3 a H je H_2O . X reprezentuje tři ionty se záporným dvojnásobným nábojem, který je stejný jako u AFm fází a y nabývá hodnot od 30 do 32. T v názvu AFt značí tři molekuly s kationtem Ca^{2+} s anionty,

kterými jsou nejčastěji SO_4^{2-} nebo CO_3^{2-} . AFt fáze vzniká za podobných podmínek jako AFm fáze během prvních několika hodin z C_3A (trikalciumaluminátu) a C_4AF (brownmilleritu). Málokdy však vznikají za teplot vyšších než 90°C . Většina této fáze ovšem po několika dnech v cementové pastě zanikne. AFt fáze tvoří šestihranné prismatické nebo jehlicovité krystaly. Mezi nejznámější minerály patřící do této skupiny jsou ettringit a thaumasit.

[12] [14] [15] [16]



Obr. 3: Charakteristická morfologie krystalů AFt fází a AFm fází [53]

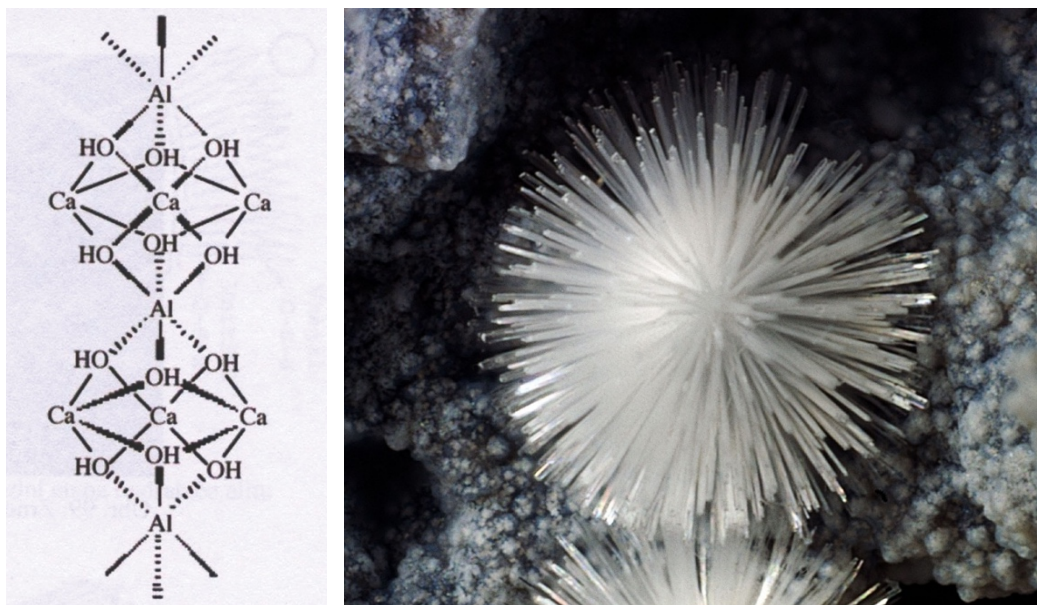
3 ETTRINGIT

3.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA

Minerál ettringit, který je charakteristický 20 až 30 mikrometrů dlouhými a 2 až 4 mikrometry tlustými jehlicovitými krystaly bezbarvé až mléčně bílé barvy, je popsán chemickým vzorcem $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSiO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, resp. $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Krystaly jsou malé a prismatické, ettringit krystalizuje v šesterečné soustavě. Název dostal podle lokality vzniku – Ettringenu v Německu. Jeho hustota je $1,77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a tvrdost na Mohsově stupnici je v rozmezí 2–2,5. V přírodě se přirozeně příliš nevyskytuje, avšak pokud ano, tak je to v zásaditém prostředí v horninách sedimentárních, vyvřelých nebo bohatých na vápník, pro které je charakteristické to, že prošly kontaktní metamorfózou. Řadí se mezi hydratované sulfáty a má nesmírnou krystalizační schopnost. Je lehce rozpustitelný ve zředěných kyselinách a částečně se dá rozložit vodou za vzniku alkalického

roztoku. Jak už chemický vzorec napovídá, je vysoce vodnatý s nízkou odolností proti teplotám. Jeho vznik je doprovázen objemovým vzrůstem až o 270 %.

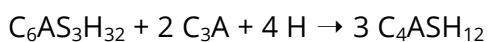
Ettringit se dělí na primární, vznikající během hydratace cementu, a sekundární, který vzniká až po delší době při kontaminaci zatvrdlého cementového kamene síranovými ionty. [17] [18] [19] [20] [24]



Obr. 4 a 5: Molekula ettringitu a jeho mikrostruktura [54] [55]

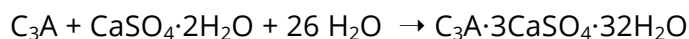
3.2 PRIMÁRNÍ ETTRINGIT

Primární ettringit je produkt rané hydratační fáze cementu, kde vzniká reakcí mezi trikalciumaluminátem a sádrovcem. Sádrovec se přidává jako poslední složka při výrobě cementu, která slouží jako regulátor tuhnutí, dále zmenšuje smrštění a zlepšuje vývoj pevností. Díky tomu během prvních několika hodin po smíchání cementu s vodou vzniká primární ettringit, který díky své krystalické struktuře zamezí difúzi vody do cementového zrna. Drtivá většina síranů, které jsou obsaženy v cementu, je využita pro tvorbu ettringitu v raném stádiu hydratace. Tento ettringit je velice přínosnou a žádoucí složkou v portlandském cementu. V závislosti na složení cementu a dostupnosti CO_3^{2-} ettringit buď přetrvává nebo je přeměněn na monosulfát. [4] [18] [21] [22] [23] [24]



Ettringit zapříčiní posun počátku doby tuhnutí až o několik hodin, což je způsobeno jeho podílem, a také velikostí jeho krystalů. Díky tomu je umožněna

delší doba zpracovatelnosti, dále také přispívá k nárůstu pevností během tuhnutí. Expanze ettringitu během tuhnutí snižuje smrštění betonů. Jeho množství závisí na reaktivitě C_3A a na koncentraci síranových iontů v roztoku. Vznik ettringitu popisuje rovnice níže:



3.3 SEKUNDÁRNÍ ETTRINGIT

Vytvoření tzv. sekundárního ettringitu v zatvrdlém cementu, na rozdíl od primárního ettringitu, už žádoucí není. Jeho vznik může totiž vést k vnitřnímu pnutí a expanzi, což má za následek vznik trhlin, pokud se v zatvrdlém cementovém kameni nenachází dostatek místa pro tvorbu ettringitových krystalů. Existuje několik způsobů vzniku sekundárního ettringitu.

V případě tepelného ošetřování za vyšších teplot, popřípadě pokud během hydratace cementu dojde k vývinu vyššího hydratačního tepla, se ettringit stává nestabilní a rozkládá se na monosulfát a sádrovec. Po opětovném snížení teploty a tepelném zpracování se v přítomnosti vlhkosti může ettringit znovu vytvořit.

Může ovšem dojít i k dodatečné tvorbě ettringitu z monosulfátu nebo C-A-H fáze v případě, že dojde ke kontaminaci zatvrdlého cementového kamene síranovými ionty ze síranových vod či tzv. kyselého deště. Takto vzniklý ettringit má zpočátku pozitivní vliv na materiál, neboť zvětšení objemu ettringitu zapříčiní zvýšení pevnosti a hutnosti materiálu. Krystalizační tlak však nadále roste, až dojde do fáze, kdy nastane tak velké pnutí, že se v materiálu objevují trhliny. Ty mohou následně vést k destrukci celého systému.

Sekundární ettringit může vzniknout při opožděné reakci síranů. Ty se vyskytují jako přímé složky v cementu, popř. je jejich zdrojem zpomalovač tuhnutí či kamenivo nebo záměsová voda. Mohou se však trhlinami do betonu dostat z vnějšího prostředí v podobě roztoků, kde reagují s již hydratovanými kalciumalumináty v cementu.

Existují ještě další možnosti vzniku sekundárního ettringitu – střídání vlhkostí, vysoký obsah alkálií v betonu, přítomnost mikrotrhlin v důsledku tepelného ošetřování atd. Jednou z možností, jak zabránit, nebo alespoň omezit tvorbu

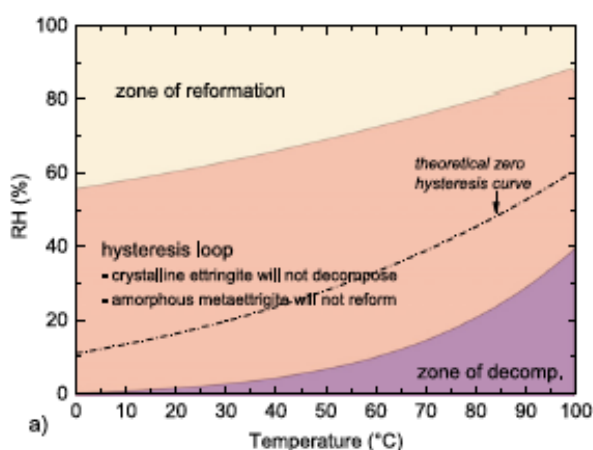
sekundárního ettringitu, je použití cementu s nízkým obsahem trikalciumaluminátu, který by jinak reagoval se sírany. [17] [24]

3.4 TERMODYNAMICKÁ STABILITA ETTRINGITU

Ačkoliv je tepelný rozklad ettringitu studován už po dlouhou dobu, mechanismus růstu nukleace a reakční kinetika této transformace zůstávají stále neobjasněny.

Existuje hypotéza, že ettringit může být nestabilní za teploty nižší než 120 °C v závislosti na tlaku vodní páry. V průběhu dehydratace dochází k zániku molekul vody, a tak se ettringit rozkládá na produkt, který obsahuje pouze 10–13 molekul H₂O. Tento produkt se nazývá mettaettringit a jeho struktura je velice podobná ettringitu. [25]

Luis G. Baquerizo a spol. ve svém článku Vliv aktivity vody na stabilitu ettringitu došel k závěru, že se rozklad provádí za velice nízké relativní vlhkosti, a tak je obtížné identifikovat různé dehydratační stavy. Tato relativní vlhkost je v rozmezí od 3 do 0 % za teploty 25 °C. Metaettringit se ale může při vysokých relativních vlhkostech (> ~ 62 %) opět reformovat na ettringit, avšak s výraznou hysterezí. Předpokládá se i rozklad ettringitu na monosulfoaminát a anhydrit za určitého tlaku páry v závislosti na teplotě. To bylo v některých experimentech i částečně prokázáno. [26]

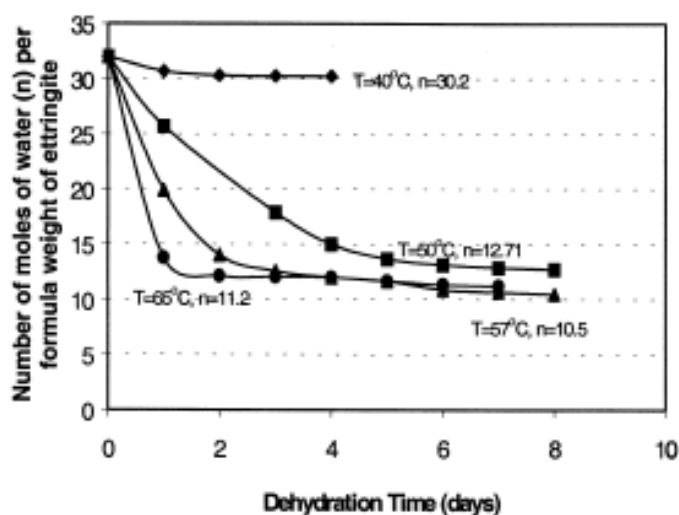


Obr. 6: Graf závislosti relativní vlhkosti na teplotě [26]

Hall a kol. ve svém výzkumu ukázali, že v přítomnosti vody se ettringit rychle rozkládá na monosulfát a bassanit, a to při teplotě 114±1 °C při tlaku nasycené

vodní páry 1,63 bar, což odpovídá 163 kPa. V rozmezí teplot 70–110 °C dosahuje ettringit linerání teplotní roztažnosti v hodnotě $42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [15]

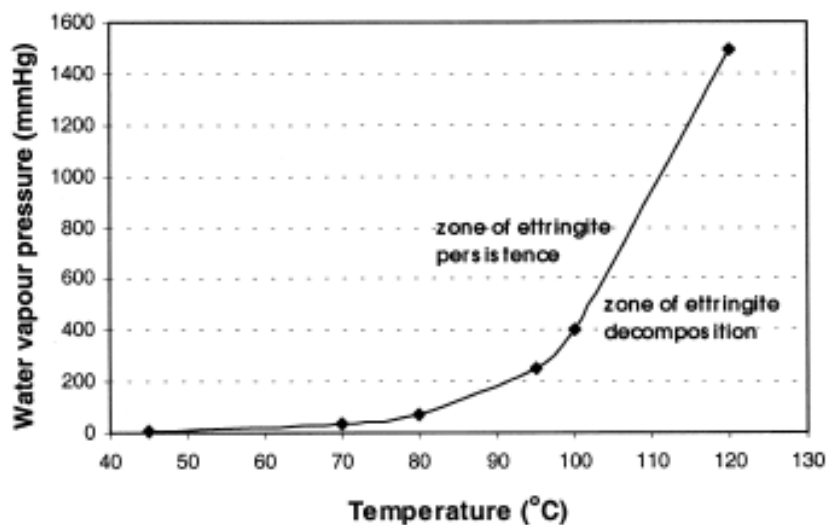
Santhanam a spol. [27] se ve své práci, která je zaměřena na síranovou korozi, zmiňuje o tom, že ettringit je nestabilní v nízkovápenném prostředí, když pH klesne pod 11,5–12. V tuto chvíli se ettringit rozkládá za vzniku sádrovce. Na druhou stranu Shimada a Young tvrdí, že rozsah pH, ve kterém je ettringit stabilní, je podle předchozích studií v rozmezí 9 až 13,4. [28] Dále ve svém experimentu přišli na to, že se ettringit během tepelného zpracování při teplotě vyšší než 80 °C a v nepřítomnosti C_3S rychle přemění na monosulfát, avšak během následného skladování při pokojové teplotě se většina monosulfátu pomalu převádí zpět na ettringit díky dodávce síranových iontů. Pokud je zde přítomen i trikalciumpilát, dochází k souběžné tvorbě C-S-H.



Obr. 7: Graf uvádějící počet molekul H_2O v ettringitu v závislosti na době dehydratace [25]

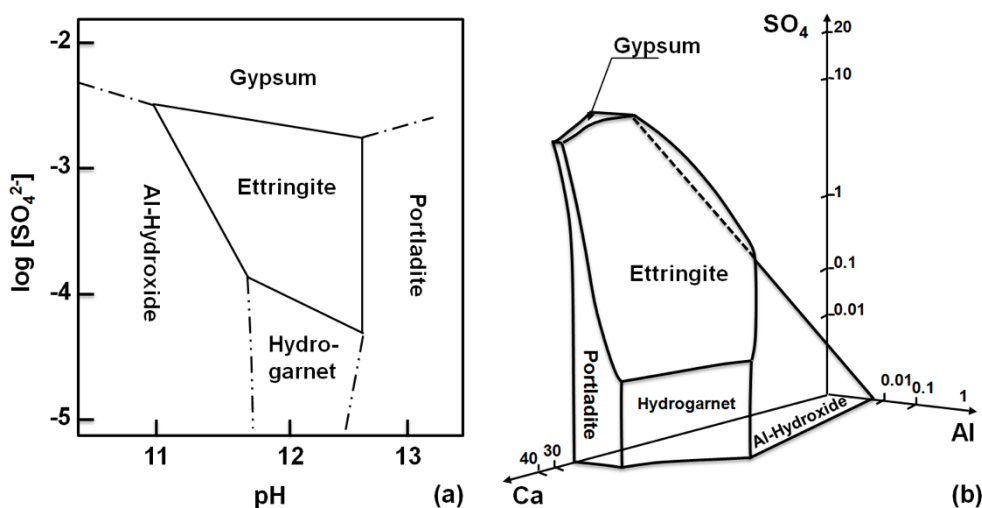
Taylor a kol. uvádí, že pro ettringit je velmi kritickým faktorem teplota. Ta je pro ettringit kritická, pokud překročí hranici přibližně 70 °C. Pokud je ale přítomno dostatečné množství síranu v cementové pastě, může být tato teplota posunuta až na hodnotu 90 °C. Tvorba ettringitu po tepelném ošetřování však nemusí vždy znamenat expanzi. Pokud k ní ale dojde, její rozsah a rychlost závisí na 3 faktorech. Prvním je chemismus, který určuje množství vytvořeného ettringitu. Dále je to mikrostruktura pasty, která určuje napětí, jež mohou vzniknout z tvorby

ettringitu. Posledním faktorem je mikrostruktura betonu či malty, stanovující, jak materiál reaguje na tato napětí. [30]



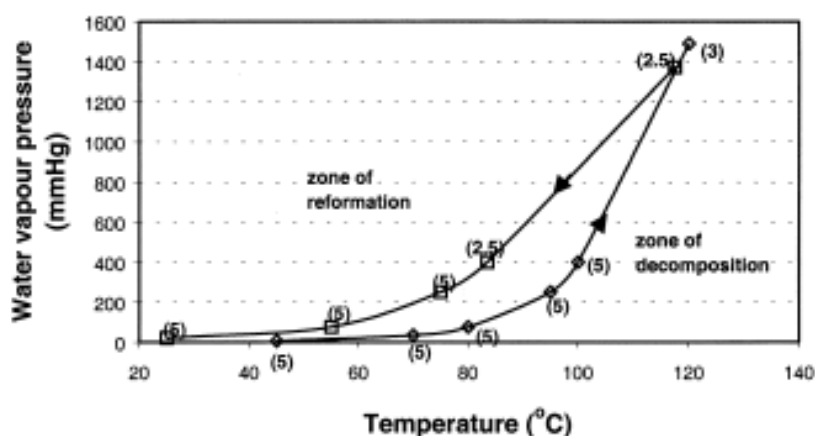
Obr. 8: Zóny existence ettringitu v závislosti na tlaku vodní páry a teplotě. Vlevo – zóna existence, vpravo – zóna rozkladu ettringitu. [25]

Zhou a Glasser se také věnovali tepelné stabilitě ettringitu. V úvodu své práce zmiňují, že je ettringit obecně nestabilní při zvýšených teplotách. Uvádí zde srovnání s hydrogrossularem $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jehož teplota rozkladu je přibližně 325 °C. Nicméně teplota, mechanismus a kinetika rozpadu ettringitu nejsou zcela známy. To může být ze dvou důvodů. Prvním z nich je nemožnost kontrolovat všechny proměnné: teplotu, celkový tlak a parciální tlak. Druhým důvodem je nemožnost prokázání reverzibility – vzniku a zániku. [29]



Obr. 9: a) Stabilita ettringitu v závislosti na koncentraci síranových iontů a pH a b) Stabilita ettringitu v závislosti na poměru Ca, Al a SO_4 . [56]

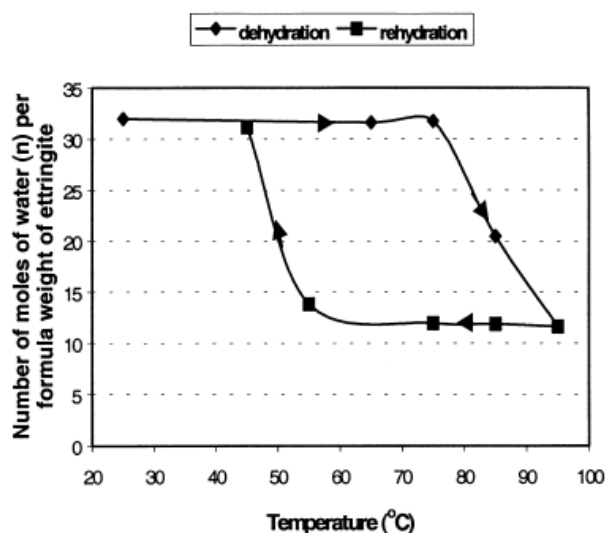
Z jejich výzkumu dále vyplývá, že už při teplotě menší než 100 °C se ettringit rozkládá na produkt, který obsahuje 10 až 13 molekul H_2O v závislosti na hmotnosti ettringitu, což odpovídá metaettringitu. Ten se obecně tvoří při teplotách v rozmezí 50 až 100 °C. Při 110–114 °C dochází ke vzniku směsi rozkladných produktů sádry, hemihydrátu a amorfních sloučenin, pravděpodobně AFm fází. Na druhou stranu, při velmi nízkém tlaku vodní páry, je metaettringit počátečním produktem rozkladu, následně však krystalizuje na AFm sulfát. Ve své práci se zmínil i o práci Šatavy a Vepřeka, kteří určili teplotu spontánního rozkladu ettringitu při 125 °C. Ogawa a Roy dosáhli také několik výsledků při hydrotermálním zpracování při teplotě nad 100 °C. Studie od Abo-el-Enein jsou sice méně relevantní, ale stanovily úbytek hmotnosti při teplotách pod 100 °C. [29]



Obr. 10: Křivky rozkladu ettringitu závislého na tlaku vodní páry a teplotě. Vlevo – zóna reformace, vpravo – zóna rozkladu ettringitu. [29]

V jiném výzkumu, kterým se Zhou zabýval dokázal, že dehydroxylace ettringitu na méně než 30 molekul H_2O může nastat při poměrně vysokých tlacích vodní páry – 75 Torr. Nicméně stabilní teplota rozkladu ettringitu se pohybuje v rozmezí 114 až 116 °C, kdy je kapalná voda přítomna v tlaku vyšším než 760 Torr. V přítomnosti vody se ettringit rozkládá za vzniku AFm fáze a hemihydrátu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Ovšem jen málokdy celkový tlak vodní páry překročí 760 Torr, a proto je rozklad ettringitu možný už při nižších teplotách než 114 až 116 °C. [31]

Při 60 °C ztrácí ettringit větší množství molekul vody a s dalším zvyšováním teploty molekul ještě více ubývá. Při 70,5 °C počet molekul z 32 klesne na 18. Ztráta molekul vody v ettringitu však závisí na teplotě jeho hydratace. Dále se došlo k závěru, že i v cementové pastě vystavené sušení při 65 °C, může ettringit existovat.



Obr. 11: Graf závislosti počtu molů vody na teplotě znázorňující vratnost rozkladu ettringitu. Klesající křivka znázorňuje dehydrataci, stoupající pak rehydrataci. [29]

Rozklad totiž začíná až při sušení na 93 °C. Pokud se ale jedná o prostředí nasycené vodní páry, rozkládá se při teplotě 149 °C. Šatava a Vepřek uvádí podobné výsledky, kdy ettringit může být stabilní ve vodném roztoku až do 93 °C. [32]

Termodynamická stabilita ettringitu byla také předmětem mnoha bakalářských a diplomových prací na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců na VUT v Brně.

Jana Mokrá ve své diplomové práci vystavila ettringit prostředí nasycené vodní páry a laboratornímu prostředí při teplotě 5 °C a 40 °C. V prostředí nasycené vodní páry dochází ke transformaci ettringitu na monosulfát, přičemž ettringit připravený hydratací yeelimitového slínku stále obsahuje jeho dominantní podíl. Podobně se tak děje i v laboratorním prostředí, avšak ettringit se zde transformuje na amorfni metaettringit. Při přímé syntéze hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého probíhá simultánně s adičním procesem, který vede ke tvorbě ettringitu, také proces podvojně záměny, při které dochází ke

vzniku sádrovce, C-A-H fází a monosulfátu. Je ovšem možné, že i zde bude následně docházet ke transformaci ettringitu na metaettringit. [20]

Hrdina ve své diplomové práci zaznamenal po 180 dnech hydratace yeelimitu úplné rozložení ettringitu na sádrovec, kalcit a gibbsit. Tím byla zpochybněna termodynamická stabilita ettringitu volně uloženého v laboratorním prostředí. [33]

David Vlachovský připravil ettringit přímou adicí hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého. Prokázal, že tento způsob výroby je z hlediska množství a čistoty ettringitu mnohem výhodnější, než způsob syntézy z yeelimitu. V laboratorním prostředí by pak s delším časovým uložením docházelo ke transformaci ettringitu na metaettringit, případně monosulfát. V prostředí nasycené vodní páry může pak docházet k dosycení soustavy volnými vápenatými ionty vlivem pozvolné disociace uhličitanu vápenatého, a tím pak ke zvyšování obsahu ettringitu na úkor sádrovce a amorfnní hlinité fáze. [34]

Lenka Hučínová prokázala, že při vlhkosti vnějšího prostředí odpovídající prostředí laboratornímu dochází k postupné transformaci krystalického ettringitu na amorfnní metaettringit. V prostředí nasycené vodní páry je okamžitým produktem hydratace yeelimitu ettringit. Po 7 dnech expozice zde začíná tvorba monosulfátu, do něhož se poté bude částečně transformovat i ettringit. [24]

4 THAUMASIT

4.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA

Thaumasit je minerál, jehož chemický vzorec je $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Jeho název vznikl z řeckého „thumazein“, neboli překvapen, což značí jeho neobvyklé složení, které zahrnuje silikátové, uhličitanové a síranové radikály. V přírodě se vyskytuje jen vzácně. Krystaluje v hexagonální soustavě a jeho krystaly jsou jehličkovitého tvaru. Je bezbarvý nebo bílý. Tvrdost na Mohsově stupnici je přibližně 3,5 a jeho hustota je v rozmezí $1,88\text{--}1,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jeho krystalová struktura je neobvyklá v tom, že obsahuje atomy křemíku, které jsou obklopeny OH skupinou. Tato struktura je úzce spjata s ettringitem, který má místo atomů křemíku ve své struktuře atomy hliníku. [35] [36] [37] [38]

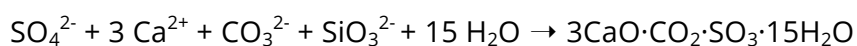
4.2 VZNIK THAUMASITU

Thaumasit vzniká za nízkých teplot, obvykle v rozmezí 4 až 10 °C. Pro jeho tvorbu je nezbytný určitý zdroj vlhkosti. Obvykle tedy vzniká ve vlhké cementové omítce (zejména v prasklinách), v betonu v chladných a vlhkých místech, v prostředí s vysokým obsahem síranů a u betonů vyrobených z vápencového kameniva. [40]

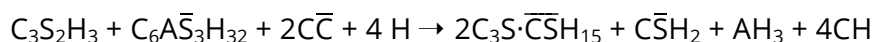
Thaumasit se tvoří v betonu jako výsledek reakce mezi sírany a uhličitany a hydráty křemičitanu vápenatého v cementu. Sírany mohou být dodávány z řady zdrojů: nejčastější jsou podzemní vody nebo cihly. Uhličitany jsou pak dodávány z atmosférického CO₂ nebo z vápence přítomného v betonu nebo maltě. [39] [40]

Obvykle dochází při kontaminaci zatvrdlého cementového kamene síranovými ionty ke vzniku ettringitu, což je způsobeno obsahem hliníku v cementu, který je potřeba k jeho vzniku. Ke vzniku thaumasitu však hliník potřebný není. [40]

Thaumasit může vzniknout dvěma cestami – přímo a nepřímo. V případě přímého vzniku se thaumasit vytvoří reakcí hydrátu siřičitanu vápenatého (C-S-H gelu) s kalcitem za přítomnosti vlhkosti a nenavázaných sulfátových iontů. [41]



V nepřímé cestě ettringit působí jako prekurzor tvorby thaumasitu. V přítomnosti síranových iontů nesoucích určitou vlhkost se nejdříve vytvoří ettringit, který následně reaguje s C-S-H gelem a uhličitany nebo hydrogenuhličitany za vzniku thaumasitu, viz rovnice 2:



Progresivní tvorba thaumasitu byla korelována s deplecí ettringitu. Předpokládá se, že tvorba thaumasitu probíhá po spotřebování iontů hliníku, které jsou potřeba k tvorbě ettringitu, při molárním poměru SO₃: Al₂O₃ větší než 3. Dále tvorbu ettringitu ovlivňují sádrovec, trikalciumaluminát a tetrakalciumaluminátferit. Tvorba thaumasitu bez vzniku ettringitu je nepravděpodobná, neboť studie ukazují, že v mikrostruktuře betonu tyto dva minerály často koexistují. [41]

Stejně tak jako ettringit, i thaumasit může způsobovat síranovou korozi. Ta je spojena s objemovou expanzí betonu, což má za následek jemné trhliny rovnoběžné s povrchem betonu. Tato koroze rozkládá C-S-H gel a transformuje matici na měkkou hmotu. [41] [51]



Obr. 12: Minerál thaumasit [43]

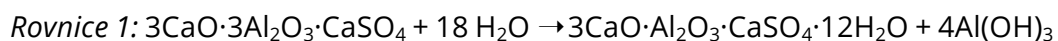
5 YEELIMIT

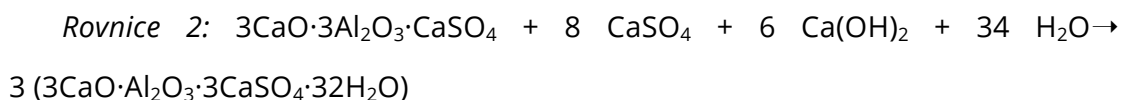
Yeelimit, také známý jako Kleinův komplex (podle Alexandra Kleina), je minerál s chemickým vzorcem $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$, popř. $\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$, zkráceně $\text{C}_3\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Byl pojmenován podle přírodních ložisek Har Ye'elim a Nahal Ye'elim v Izraeli, kde byl poprvé v přírodě nalezen. Tento minerál krystaluje v kubické soustavě a jeho bezbarvé krystaly mají hustotu $2,61 \text{ g/cm}^3$. [42]

Yeelimit byl původně vyvinut pro použití v expanzních cementech. Jedná se o hlavní fázi (více jak 50 % hmotnostních) kalciumpulfoaluminátových (CSA) cementů a klíčovou složku (více jak 25 % hmotnostních) sulfobelitových cementů.

Používá se samostatně nebo se míchá s portlandským cementem. Surovinu pro jeho výrobu jsou vápenec, bauxit a síran vápenatý dihydrát (sádrovec), které se pálí při nižší teplotě – asi $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$. Ve srovnání s portlandským cementem je to výhodnější zejména ve snížení energie na výrobu a snížení emisí CO_2 o 35 %.

Hydratačním produktem yeelimitu je monosulfát a hydroxid hlinitý (viz rovnice 1). V přítomnosti sádrovce reaguje yeelimit za vzniku ettringitu podle rovnice 2.





Je známo, že pokud je molární poměr sádrovec/yeelimit větší než 2,0, dochází pouze k rovnici č. 2. Někteří autoři však tvrdí, že se vytvoří směs AFt a AFm fází. Kinetika hydratace yeelimitu závisí na poměru voda/yeelimit, rozpustnosti zdroje adičního síranu a na polymorfismu yeelimitu. [42]



Obr. 13: Minerál yeelimit [57]

5.1 CSA CEMENTY

CSA cement je označení pro rozpínavý vápenatý hlinitosíranový cement, který byl vyvinut v Číně. Základními surovinami pro výrobu jsou vápenec, jíly, bauxit a železná ruda. Kromě toho je možno využít i široké škály průmyslových vedlejších produktů a odpadů jako jsou: popílek, struska, spálený komunální odpad, fluidní ložový popílek a další. V Evropě není použití těchto cementů tak časté, kvůli nedostatku norem týkajících se neportlandských slínků.

Tyto cementy jsou více šetrné k životnímu prostředí, neboť umožňují snížení emisí CO_2 z výroby cementu. V průměru se s každou tunou vyrobeného portlandského cementu uvolní do atmosféry 0,97 tun CO_2 , což je 6 % veškerých antropogenních emisí CO_2 , které se podílejí 4 % na globálním oteplování. Naproti tomu CSA cementy jsou vyráběny za produkce nižších emisí CO_2 , a to díky nižší teplotě výpalu – přibližně 1250 °C. Celkové snížení emisí CO_2 může tak činit až 40 %. CSA slínek je mnohem měkčí, což také snižuje energetickou náročnost při jeho mletí.

Vyznačuje se rychlým tuhnutím, vývojem pevnosti a snížením smršťování. Přibližně po 20 minutách po smíchání začíná náběh pevností a končí po dalších 10 minutách. Tato doba může být prodloužena za použití zpomalovačů. Dokonce i v prostředí s nízkými teplotami si CSA cement udržuje svou reaktivitu na rozdíl od ostatních typů cementů. Vývin jeho pevností je také daleko vyšší ve srovnání s běžnými cementy. Pevnosti, které beton nebo malta s portlandským cementem vykazuje za 28 dní, dosáhne beton nebo malta s CSA cementem za pouhých 24 hodin. Využití tedy najde jako pojivo v betonu pro mosty, startovací a přistávací dráhy na letišti, opravy silnic atd. V dnešní době najde své uplatnění například i v samonivelačních podlahách, stěrkových hmotách nebo licích maltách.

Na rozdíl od klasických portlandských cementů, jejichž hlavními fázemi jsou trikalciumpilíkát a dikalciumsilíkát, obsahují CSA cementy ettringit, dikalciumsilíkát a sádrovec. Nevyskytuje se zde ani volné vápno, což má za následek nižší obsah alkálií, takže je hodnota pH v rozmezí 10,5 až 11, oproti portlandskému cementu, jehož pH je 13. CSA cementy vyžadují více vody, avšak voda je pevně chemicky vázána, takže nedochází k takovému smrštění, praskání a deformacím. Navíc jsou odolné vůči agresivním prostředím a mají vysokou nepropustnost.

Yeelimit reaguje za přítomnosti vody za vzniku monosulfoaminátu a hydroxidu hlinitého. Za přítomnosti sádrovce yeelimit hydratuje za vzniku ettringitu a hydroxidu hlinitého.

Tento cement má po mletí jinou vnitřní strukturu – je více pórovitý a jednotlivé póry mají větší rozměry. To zapříčiňuje rychlejší hydrataci a následnou přeměnu na ettringit.

Obdobou CSA cementů jsou BCSA cementy (kalcium sulfoaminát belit), kde se nachází i malé množství ternesitu, který s vodou nereaguje. Pokud však roztok obsahuje určitý podíl hliníku, dochází k okamžité reakci a tuhnutí směsi.

[34] [44] [45] [46] [47]

6 TERNESIT

Ternesit má vzorec $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$. Jeho barva je světle modrá, hnědá, světle zelená až bezbarvá. Jeho tvrdost na Mohsově stupnici je 4,5–5. Je pojmenován po německém specialistovi na minerály Berndu Ternesovi, který jej objevil u Ettringer Bellerberg v Německu. Hustota ternesitu je v průměru $2,96 \text{ g/cm}^3$ a krystalizuje v ortorombické soustavě. [49] [50]

Tvorba ternesitu a jeho hydratační vlastnosti se staly významnou oblastí výzkumu v cementářském průmyslu. Vyskytuje se v malém množství v již zmiňovaných CSA cementech a ve větším množství ho lze najít v cementech BCSA. Nepřispívá však ke zvýšení trvanlivosti ani pevnosti. Bývá označován za inertní nebo jen velmi pomalu hydratující fáze. Jiná literatura uvádí, že jsou jeho vlastnosti srovnatelné s vlastnostmi yeelimitu. Má však lepší hydraulické vlastnosti než belit.

Tento minerál vzniká při teplotách kolem 1000°C , avšak při teplotách vyšších než 1205°C je již nestabilní. Často se vyskytuje v cementářských pecích, kde se tvoří v chladnějších zónách ve formě zelených prstenců. [44]



Obr. 14: Minerál ternesit [49]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo sledování termodynamické stability ettringitu v soustavě s alitem. Ettringit byl připravován dvojím způsobem, a to v první části hydratací yeelimitu a ve druhé části adicí síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého. Termodynamická stabilita soustav ettringit-alit byla sledována pomocí fázového složení vzorků exponovaných v různých hydratačních prostředích.

1 METODIKA PRÁCE

Diplomová práce navazuje na výzkumné řešení ÚTHD, které se zabývá možnostmi syntetické přípravy ettringitu a zkoumá jeho termodynamickou stabilitu za různých vnějších a vnitřních podmínek. Zvláště pak se zabývá otázkou možné transformace ettringitu do thaumasitu, který náleží společně s předchozím k nejdůležitějším AFt fázím. Potenciální transformace ettringitu do thaumasitu je hlavním předmětem předkládané práce. Za tímto účelem je práce rozdělena do dvou částí.

První z nich se věnuje dlouhodobému sledování termodynamické stability ettringitu, připravenému hydratací yeelimitu v soustavě s alitem (hmotnostní poměr hydratovaný yeelimit : alit = 2 : 1). Uvedený experiment byl založen již v předchozích částech výzkumu, v současné době bylo uskutečněno sledování fázového složení dlouhodobě uložených vzorků. Pro ucelené sledování hydratačního procesu byly převzaty dříve uskutečněné analýzy fázového složení, které však byly nově vyhodnoceny v souvislosti s nově získanými poznatky. Průběh hydratačního procesu byl sledován při uložení ve čtyřech prostředích, a to v laboratorním prostředí za teploty 5 °C a za teploty 40 °C a dále v prostředí nasycené vodní páry rovněž za teploty 5 °C a 40 °C.

Druhá část diplomové práce je věnována založení expozice pro dlouhodobé sledování termodynamické stability ettringitu, připraveného adicí síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého v soustavě s alitem, se stejným hmotnostním poměrem

obou složek, tj. ettringit : alit = 2 : 1. Tento nový způsob přípravy ettringitu byl zvolen z toho důvodu, že vstupní suroviny lze nadávkovat přímo na stechiometrický poměr CaO , Al_2O_3 a SO_3 v ettringitu, a odpadají tak obtíže vznikající při hydrataci yeelimitu, kde tyto oxidy stechiometrickému poměru na ettringit nevyhovují. V práci byly použity dva vzorky ettringitu. Oba byly připraveny adicí síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého, přičemž první z nich byl po jednom dni hydratace exponován v laboratorních prostředí a druhý byl uložen v prostředí nasycené vodní páry. K přípravě soustavy ettringit–alit byly oba vzorky použity až po třech týdnech uložení v uvedených prostředích. Vzniklé dvě soustavy ettringit–alit byly poté exponovány jednak v prostředí nasycené vodní páry a jednak ve vodním uložení za teploty $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, která je pro potenciální tvorbu thaumasitu nejvhodnější.

2 POSTUP PRÁCE

2.1 DLOUHODOBÉ SLEDOVÁNÍ TERMODYNAMICKÉ STABILITY ETTRINGITU NA BÁZI YEELIMITU V SOUSTAVĚ S ALITEM

Pro soustavu hydratovaný yeelimit–alit byly použity dva vzorky hydratovaného yeelimitu. První z nich byl připraven hydratací yeelimitu v laboratorním prostředí po dobu 152 dnů, druhý vzniknul hydratací yeelimitu v prostředí nasycené vodní páry rovněž po dobu uložení 152 dnů. Po rozmíchání hydratovaných vzorků yeelimitu s alitem a vodou byl první z nich exponován nadále v laboratorním prostředí a druhý z nich, rovněž nadále, v prostředí nasycené vodní páry.

Použitý yeelimit byl vypálen z vápence p.a., sádrovce s čistotou 98,6 % a korundu p.a. Stechiometrické dávkování jednotlivých složek na yeelimit činilo: 38,44 % vápence + 39,21 % korundu + 22,35 % sádrovce. Vzniklá surovinová směs byla laboratorně vypálena optimalizovaným pálicím režimem teplota $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, izotermická výdrž 3 hodiny, nárůst teploty $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Vypálený a rozdružený yeelimit byl s vodním součinitelem $w = 0,3$ rozmíchán na pastu, která byla

zaformována do zkušebních tělísek a exponována v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry.

Použitý alit byl vypálen laboratorně z vápence p.a. a amorfního oxidu křemičitého p.a. v molárním poměru $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 1$. Surovinová směs byla dvoustupňově vypálena režimem 1600 °C/2 hod.

Soustava hydratovaný yeelimit–alit byla připravena tak, že předemletý vzorek příslušného hydratovaného yeelimitu byl společně s předem rozdruženým alitem po nadávkování na laboratorních vahách homogenizován za mokra ($w = 0,47$) v planetovém mlýnku po dobu 1 minuty při 200 otáčkách za minutu. Ze vzniklé pasty byla zaformována zkušební tělíska, která byla exponována jednak v laboratorním prostředí a jednak v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 5 °C a při teplotě 40 °C.

Vzorky odebírané v předem zvolených termínech byly před vlastní RTG-difrakční analýzou a termickou analýzou upraveny rozdružením v planetovém mlýnku. Současně byla přerušena jejich další hydratace vypírkou v izopropanolu.

Označení vzorků v dalším textu:

TL5: T = hydratovaný yeelimit s trikalciúmsilikátem

L = laboratorní prostředí

5 = teplota 5 °C

TL40: T = hydratovaný yeelimit s trikalciúmsilikátem

L = laboratorní prostředí

40 = teplota 40 °C

TV5: T = hydratovaný yeelimit s trikalciúmsilikátem

V = prostředí nasycené vodní páry

5 = teplota 5 °C

TV40: T = hydratovaný yeelimit s trikalciúmsilikátem

V = prostředí nasycené vodní páry

40 = teplota 40 °C.

2.2 ZALOŽENÍ EXPOZICE PRO SLEDOVÁNÍ TERMODYNAMICKÉ STABILITY ETTRINGITU NA BÁZI SÍRANU HLINITÉHO A HYDROXIDU VÁPENATÉHO V SOUSTAVĚ S ALITEM

Příprava ettringitu byla provedena adicí oktaedekahydrátu síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého. Jednotlivé složky byly dávkovány ve stechiometrických poměrech na tvorbu ettringitu. Při čistotě vstupních surovin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = 99,9 \%$ a $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 98,6 \%$ činilo dávkování $59,04 \%$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + 40,96 \%$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Suroviny byly po vysušení nadávkovány na laboratorních váhách s přesností $\pm 0,01$ g. Poté byly zhomogenizovány v planetovém laboratorním mlýnku při rychlosti 200 otáček za minutu po dobu 60 sekund. Rozmícháním surovinové směsi s vodou ($w=0,98$) byla připravena pasta, z níž byla zaformována zkušební tělíska. Tato byla po 24 hodinách odležení v laboratoři exponována jednak do laboratorního prostředí a jednak do prostředí nasycené vodní páry.

Po třech týdnech expozice v těchto prostředích byly vzniklé vzorky ettringitu použity k přípravě soustavy ettringit–alit. Rozdružený ettringit a rozdružený alit byly po nadávkování na laboratorních vahách homogenizovány za mokra ($w = 0,47$) v planetovém mlýnku po dobu 1 minuty při 200 otáčkách za minutu. Ze vzniklé pasty byla zaformována zkušební tělíska, která byla exponována v prostředí nasycené vodní páry a ve vodním uložení, obojí za teploty 5°C .

Označení vzorků v dalším textu:

ELAP: EL = ettringit vzniklý hydratací v laboratorním prostředí

A = alit

P = prostředí nasycené vodní páry

ELAV: EL = ettringit vzniklý hydratací v laboratorním prostředí

A = alit

V = vodní prostředí

EVAP: EV = ettringit vzniklý hydratací v prostředí nasycené vodní páry

A = alit

P = prostředí nasycené vodní páry

EVAV: EV = ettringit vzniklý hydratací v prostředí nasycené vodní páry
A = alit
V = vodní prostředí.

3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A SUROVINY

3.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

V průběhu práce byly použity následující přístroje:

- váhy KERN KB s váživostí $600 \pm 0,01$ g
- váhy RADWAG s váživostí $600 \pm 0,01$ g
- planetový mlýnek FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy z nerezové oceli
- horkovzdušná sušárna BINDER ED, APT line II s nuceným oběhem
- horkovzdušná sušárna MEMMERT, s ventilátorem a nuceným prouděním
- superkantlová laboratorní pec CLASIC 2018S CLARE 4.0
- mlýnek McCrone Micronising Mill
- rentgenový difraktometr Empyrean PANalytical (záření CuK α $\lambda_{hkl} = 1,5405980$ Å)
- rastrovací elektronový mikroskop REM Tescan MIRA3 XMU s prvkovou sondou EDX
- diferenciální termická analýza byla provedena na přístroji TGA/8DTA851^e výrobce Mettler Toledo

3.2 POUŽITÉ SUROVINY

Pro přípravu surovinových směsí byly použity tyto suroviny:

- vápenec p.a., CaCO₃,
 - čistota 99 %, chloridy 0,05 %, sírany 0,05 %
- hydratovaný síran vápenatý PREGIPS CaSO₄·2H₂O – průmyslový sádrovec od firmy Precheza, a.s.,
 - čistota 98,6 %
- oxid hlinitý, Al₂O₃ – korund,

- čistota 100 %
- oxid křemičitý p.a., SiO_2
 - čistota 96,5 %
- síran hlinitý oktahydrát p.a. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
 - čistota 99,9 %, chloridy 0,005 %, Fe 0,005 %
- hydroxid vápenatý p.a. $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - čistota 96 %, CaCO_3 4,0 %

4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

4.1 DLOUHODOBÉ SLEDOVÁNÍ TERMODYNAMICKÉ STABILITY ETTRINGITU NA BÁZI YEELIMITU V SOUSTAVĚ S ALITEM

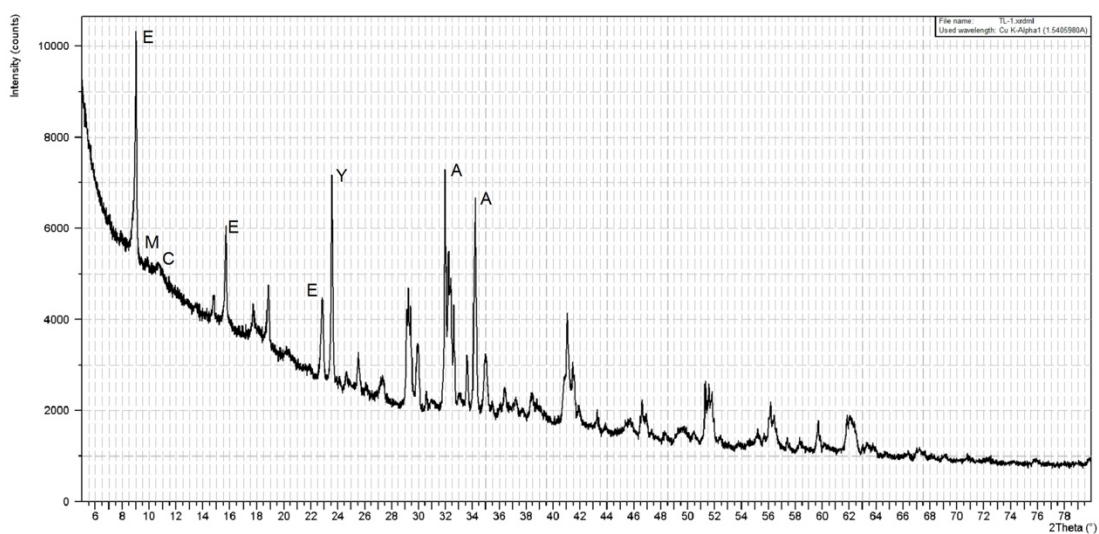
RTG-difrakční analýza

Rentgenogramy vzorků připravených z hydratovaného yeelimitu s alitem, které byly exponovány v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry při teplotách 5 °C a 40 °C, jsou uvedeny na obr. 15 až 46.

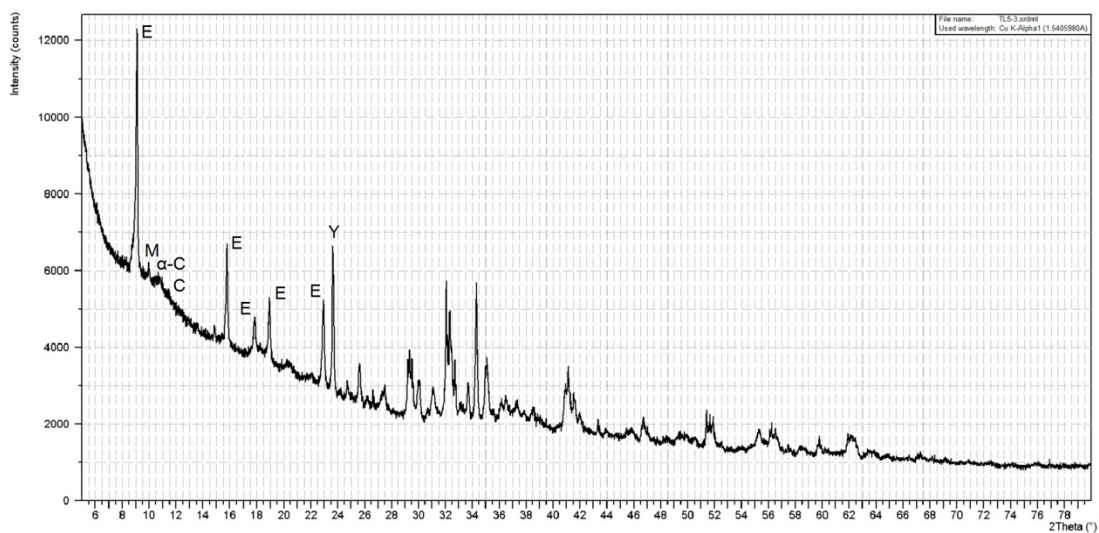
V rentgenogramech byly identifikovány tyto minerály:

- yeelimit, $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,76, 2,65, 2,166 \text{ \AA}$), (ozn. Y)
- ettringit, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8, 5,7, 4,9, 4,67, 3,87 \text{ \AA}$), (ozn. E)
- monosulfát, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,92, 4,46, 3,99, 2,87, 2,73 \text{ \AA}$), (ozn. M)
- C-A-H fáze typu CAH_{10} ($d_{\text{hkl}} = 14,3 \text{ \AA}$), (ozn. C₁₀)
- C-A-H fáze typu C_2AH_8 ($d_{\text{hkl}} = 10,7, 3,58 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,2 \text{ \AA}$), (ozn. $\alpha\text{-C}$)
- C-A-H fáze typu C_4AH_{13} ($d_{\text{hkl}} = 8,05 \text{ \AA}$)
- gehlenit oktahydrát, C_2ASH_8 ($d_{\text{hkl}} = 12,58, 4,183 \text{ \AA}$), (ozn. G)
- karbonátový komplex, $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 7,6, 3,80 \text{ \AA}$), (ozn. KK)
- alit, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 5,901, 3,022, 2,776, 2,730, 2,602 \text{ \AA}$), (ozn. A)
- kalcit, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3,035, 3,86 \text{ \AA}$)

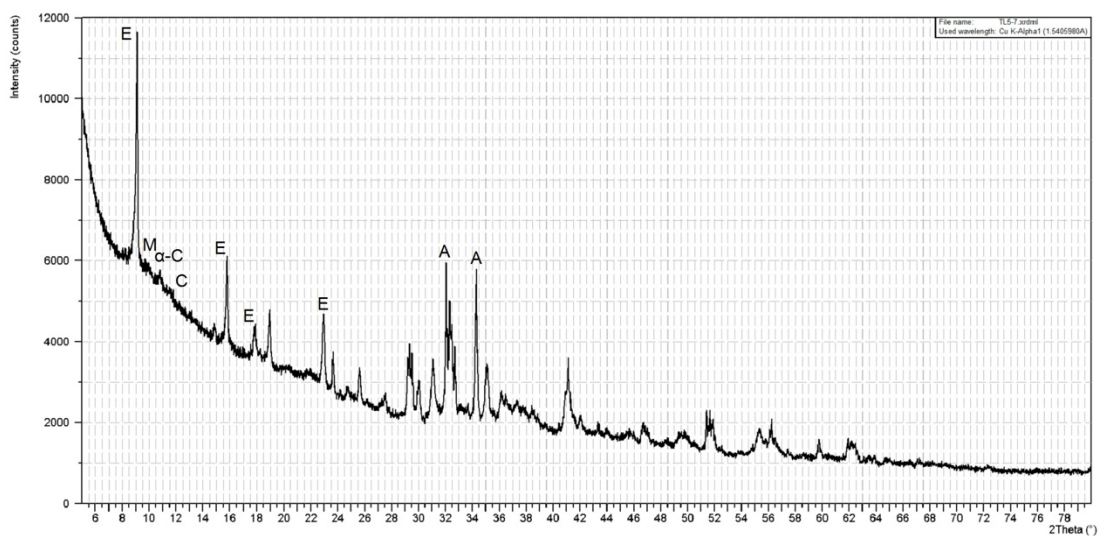
TL 5 – 1 den



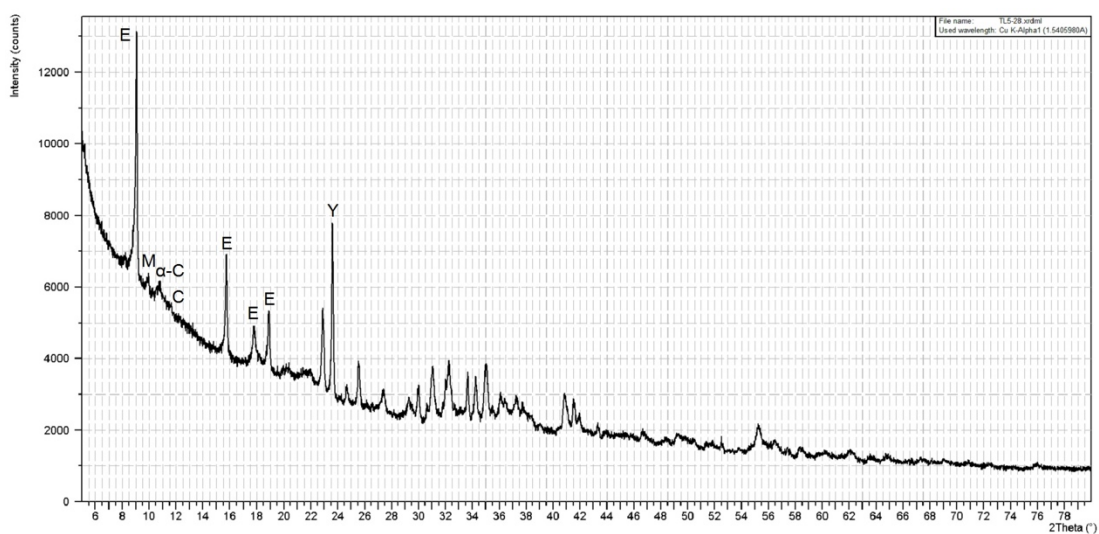
TL 5 – 3 dny



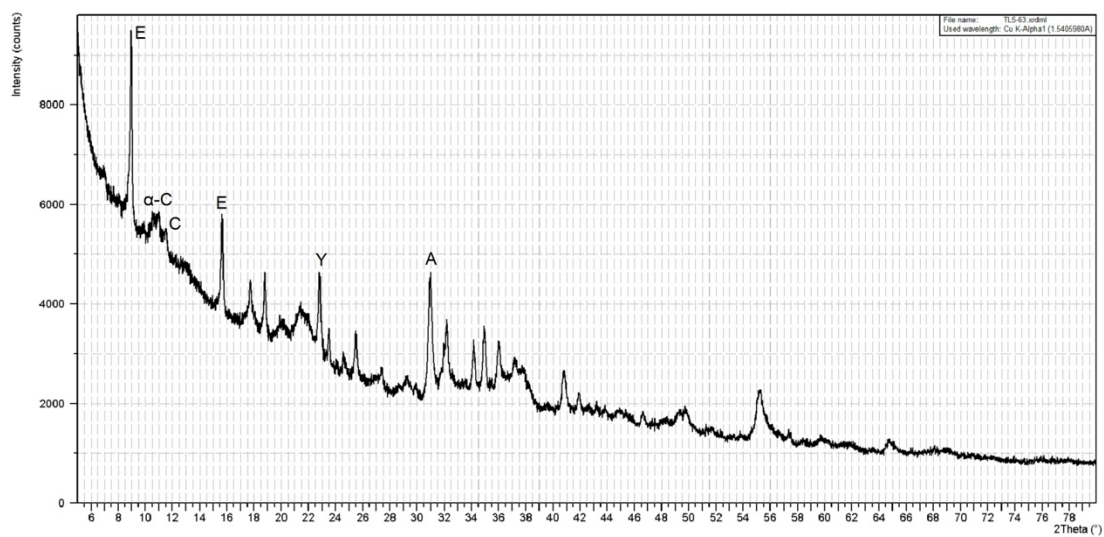
TL 5 – 7 dnů



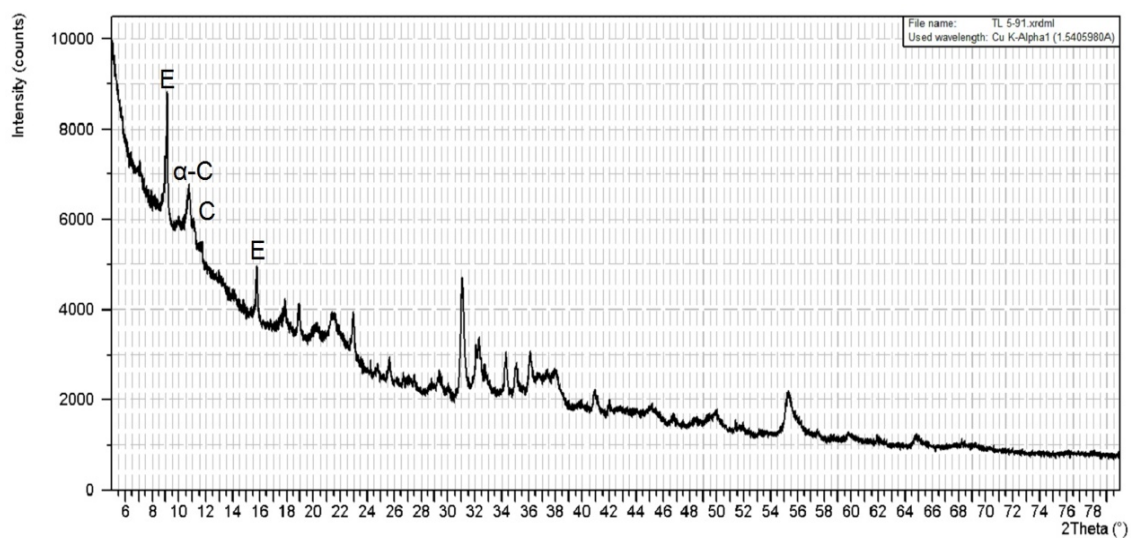
TL 5 – 28 dnů



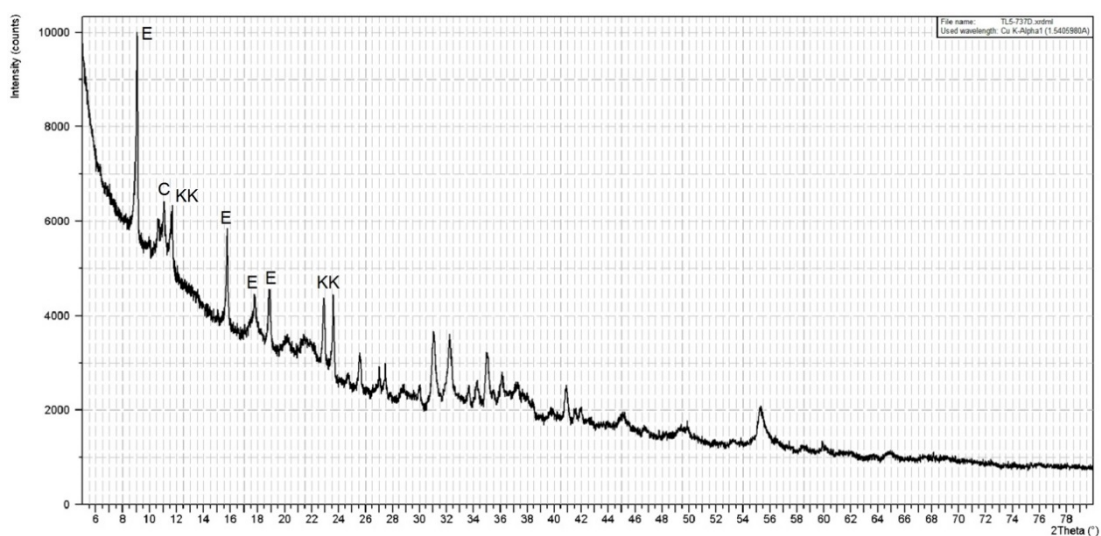
TL 5 – 63 dny



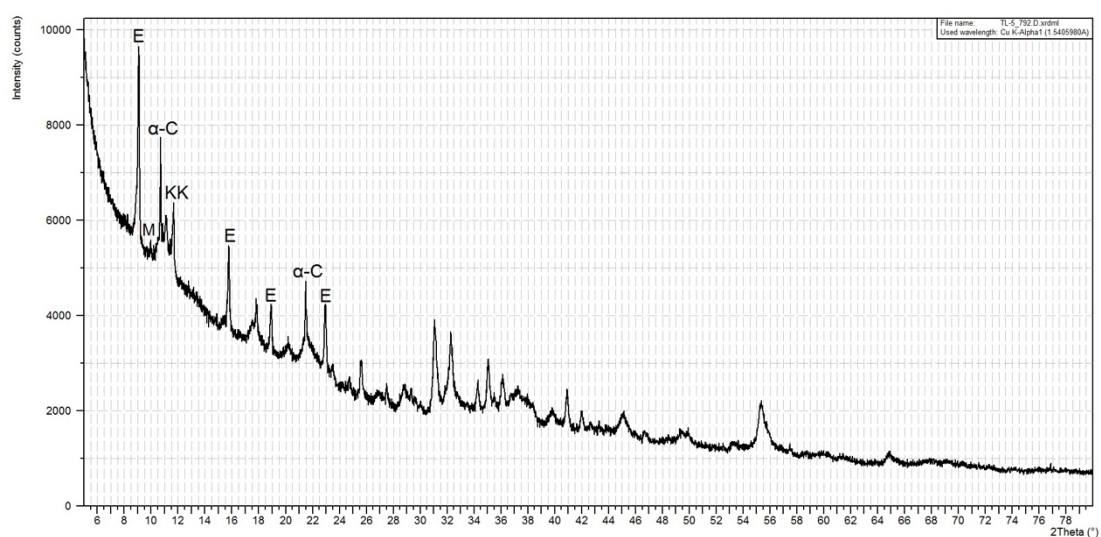
TL 5 – 91 den



TL 5 – 737 dnů

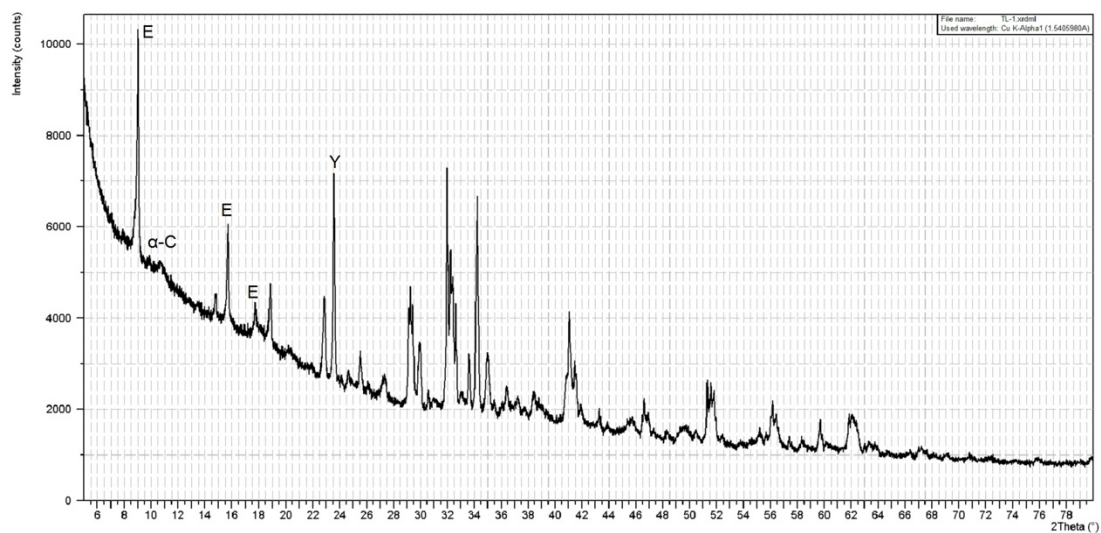


TL 5 – 792 dny

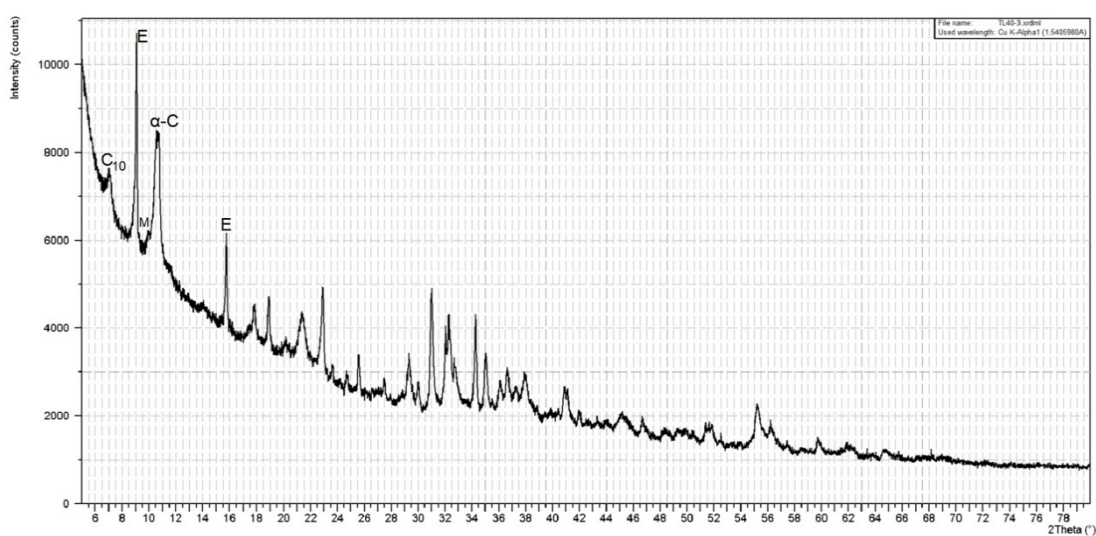


Obr. 15–22: Rentgenogramy hydratované soustavy hydratovaný yeelimit–alit exponované v laboratorním prostředí při teplotě 5 °C

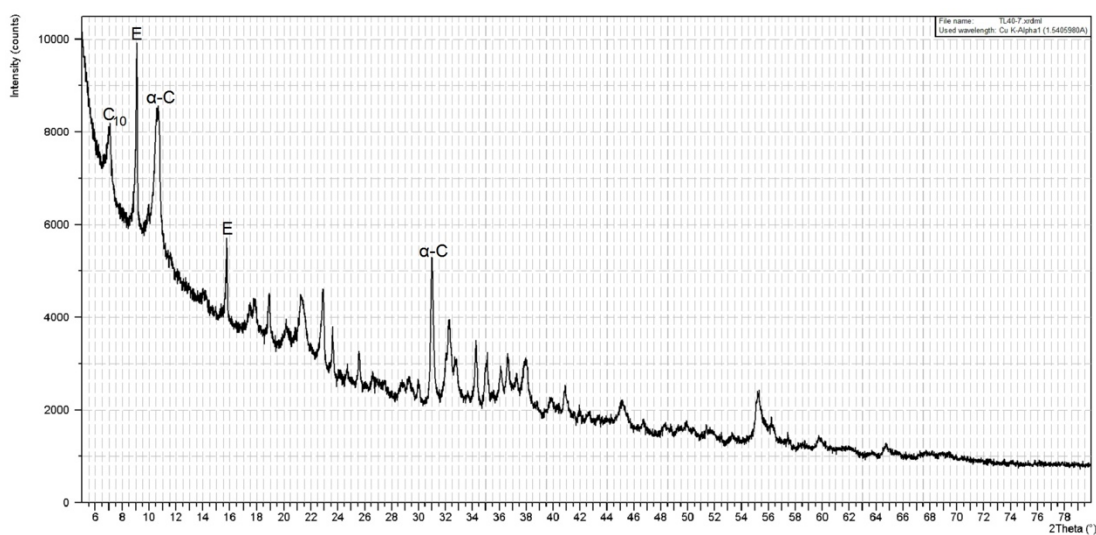
TL 40 – 1 den



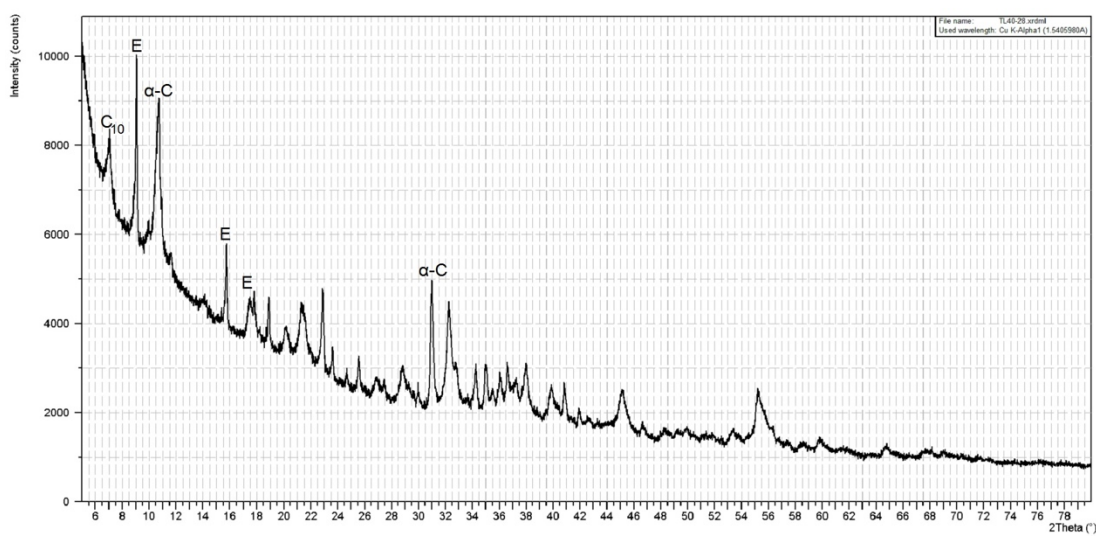
TL 40 – 3 dny



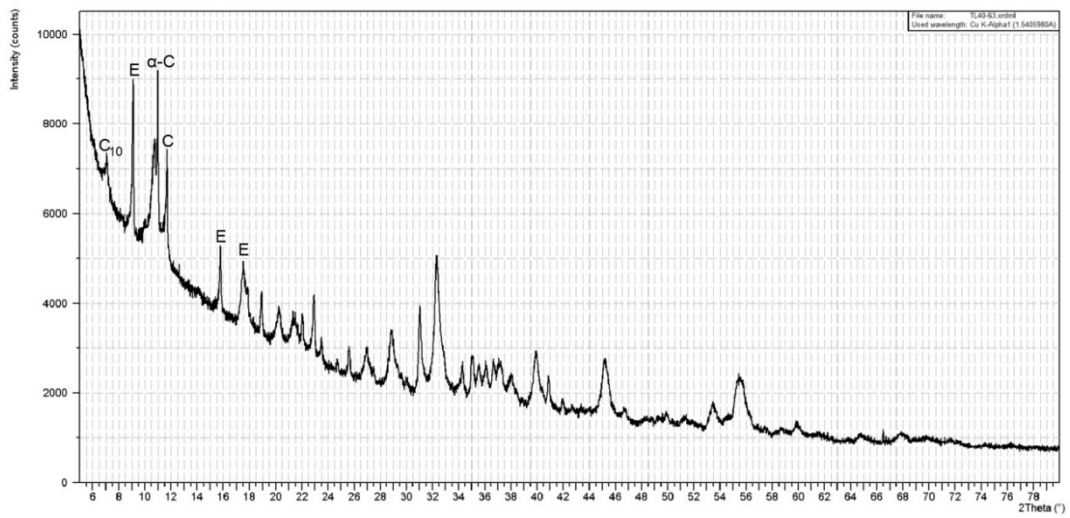
TL 40 – 7 dnů



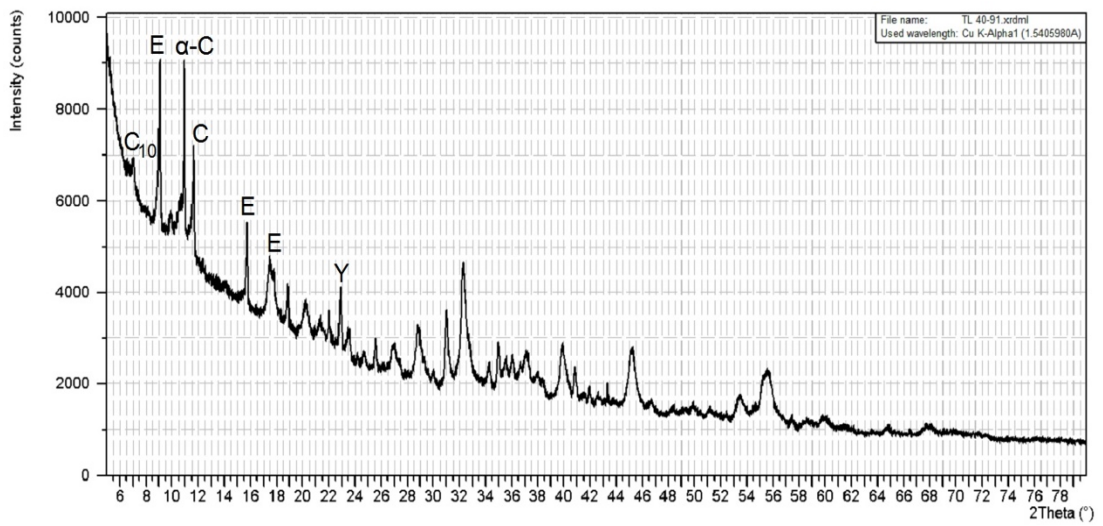
TL 40 – 28 dnů



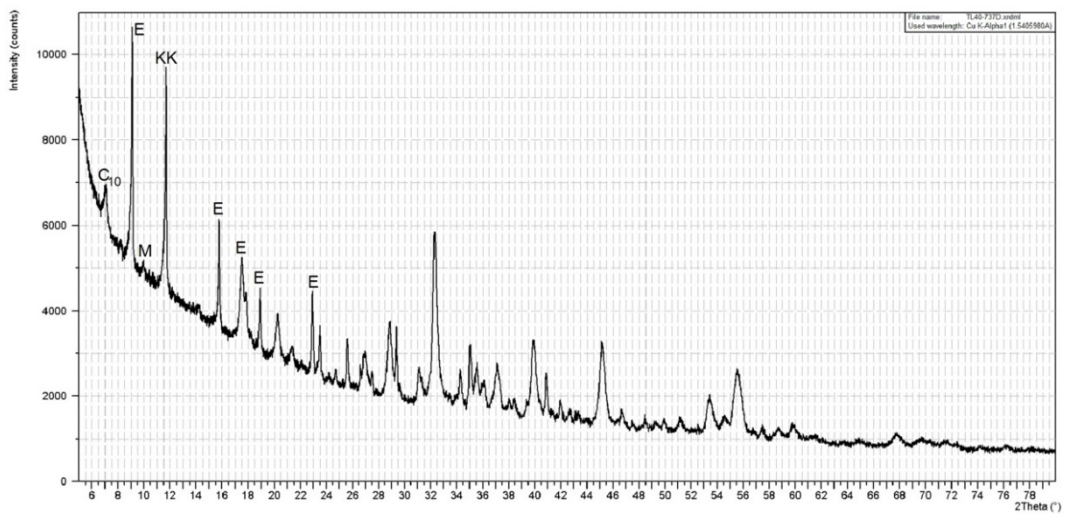
TL 40 – 63 dny



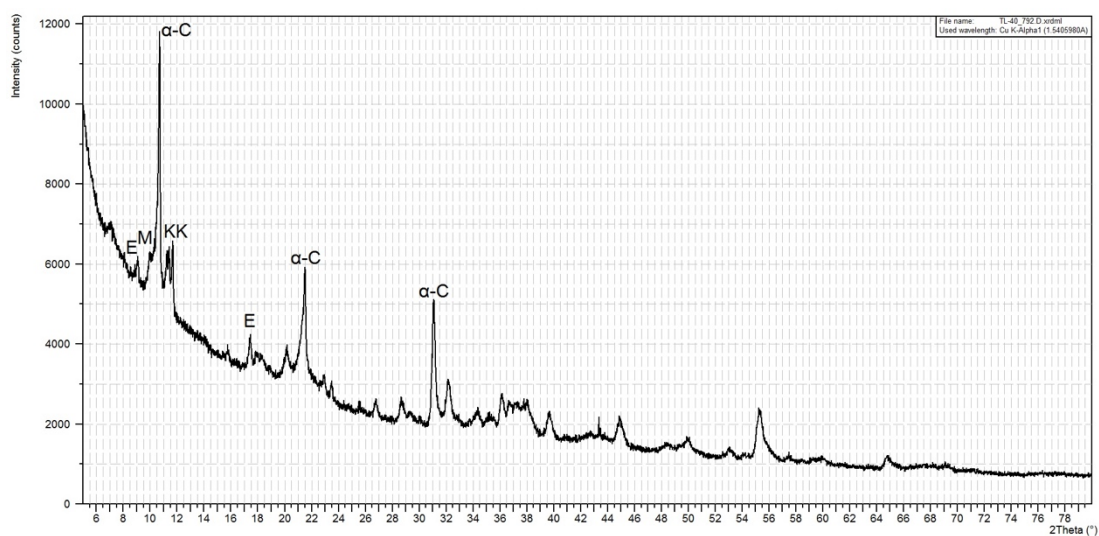
TL 40 – 91 den



TL 40 – 737 dnů

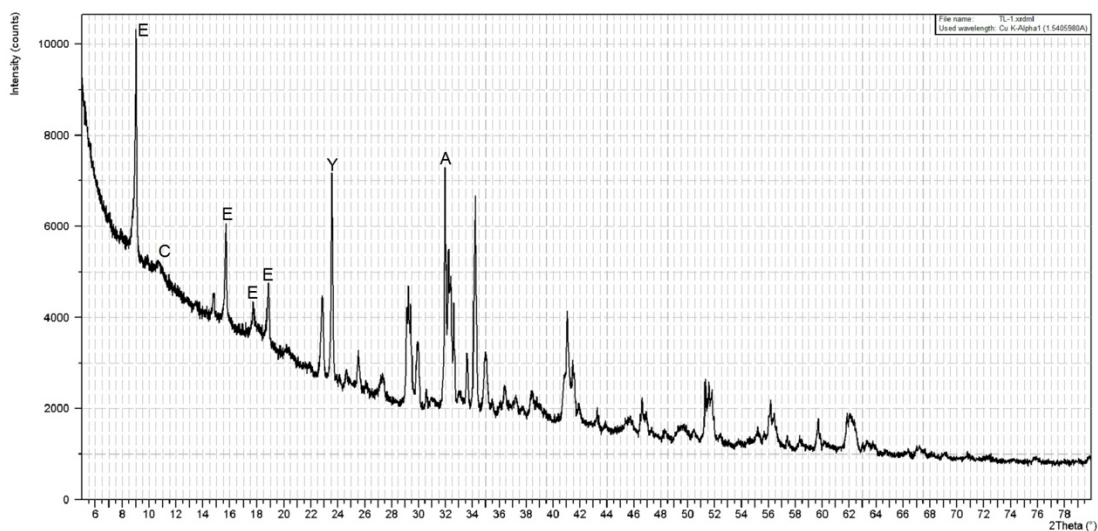


TL 40 – 792 dny

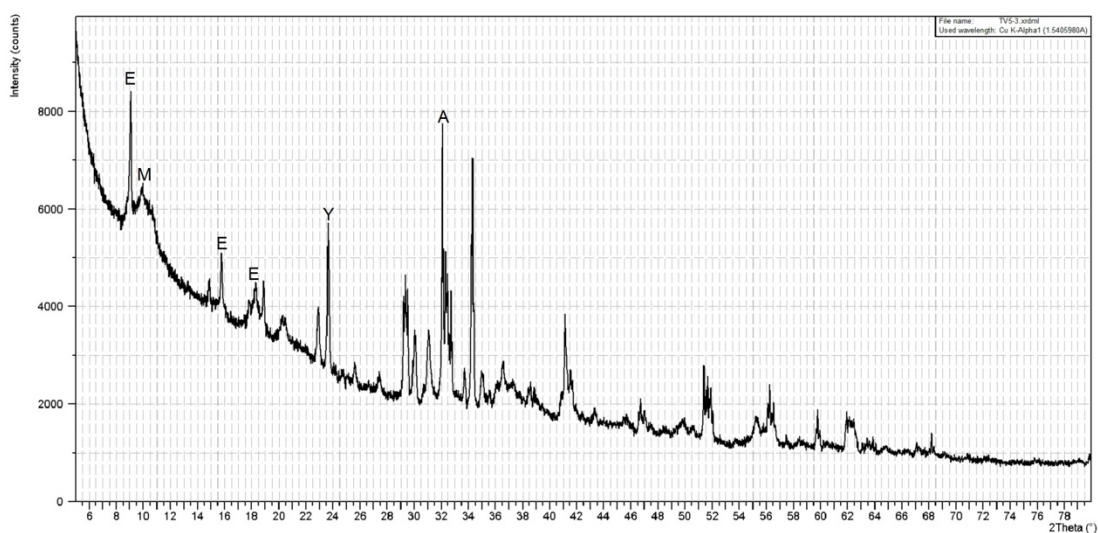


Obr. 23–30: Rentgenogramy soustavy hydratovaný yeelimít-alit exponované v laboratorním prostředí při teplotě 40 °C

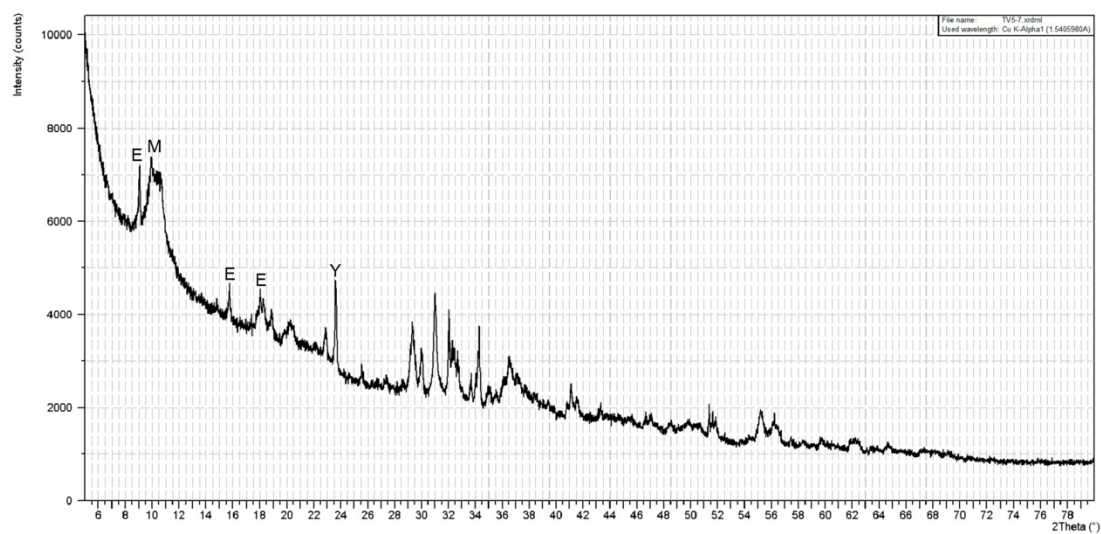
TV 5 – 1 den



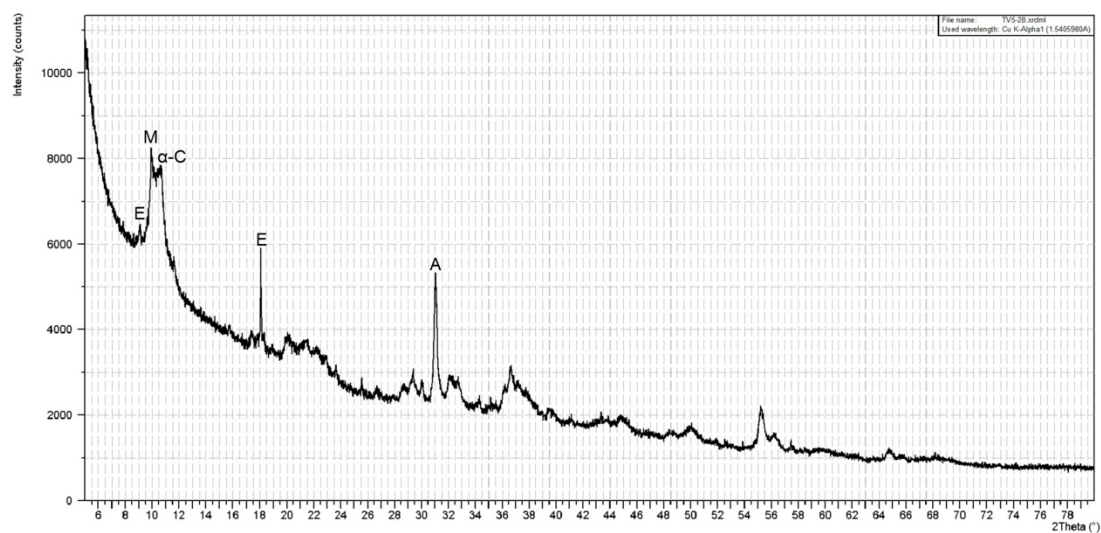
TV 5 – 3 dny



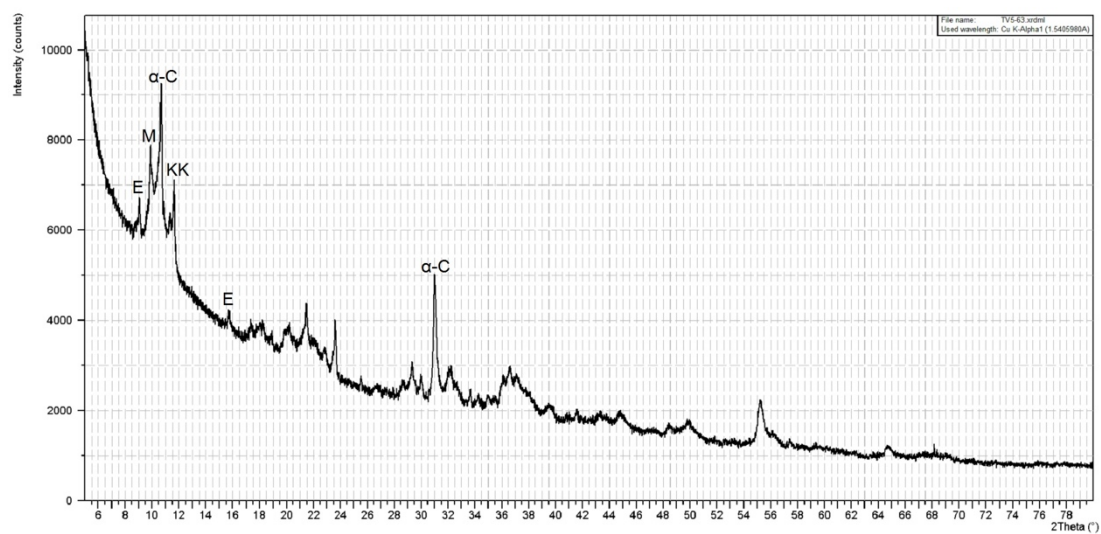
TV 5 – 7 dnů



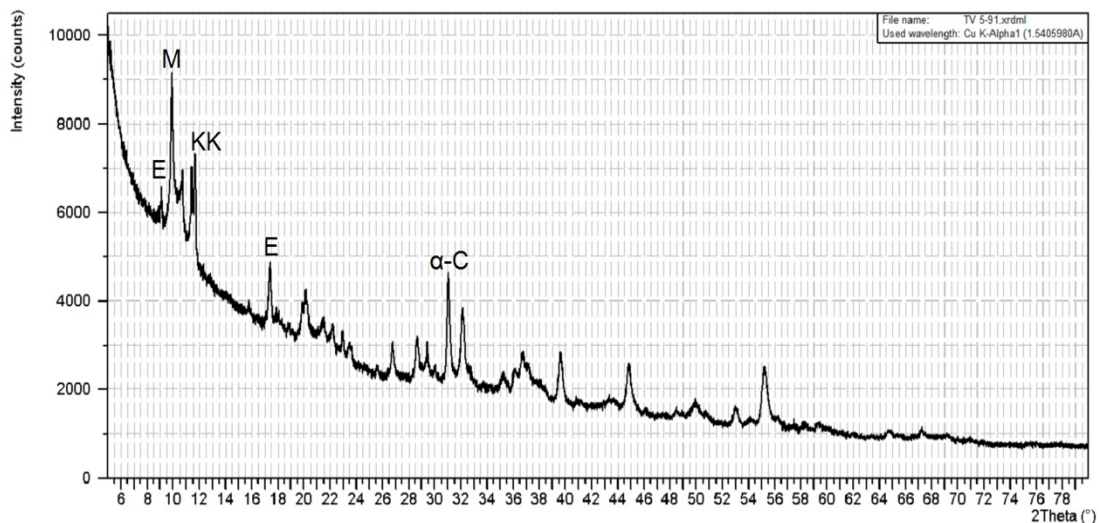
TV 5 – 28 dnů



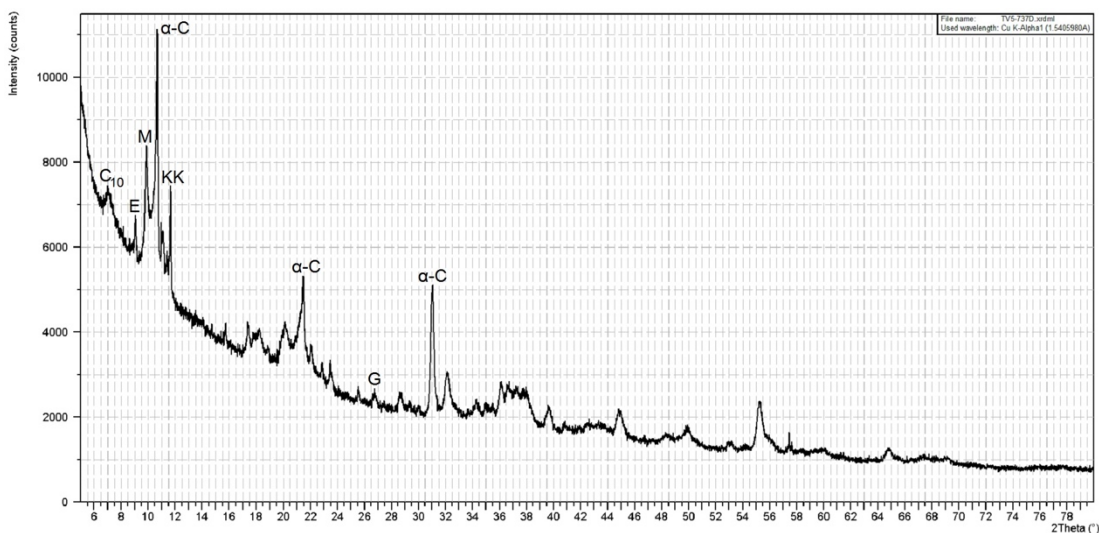
TV 5 – 63 dny



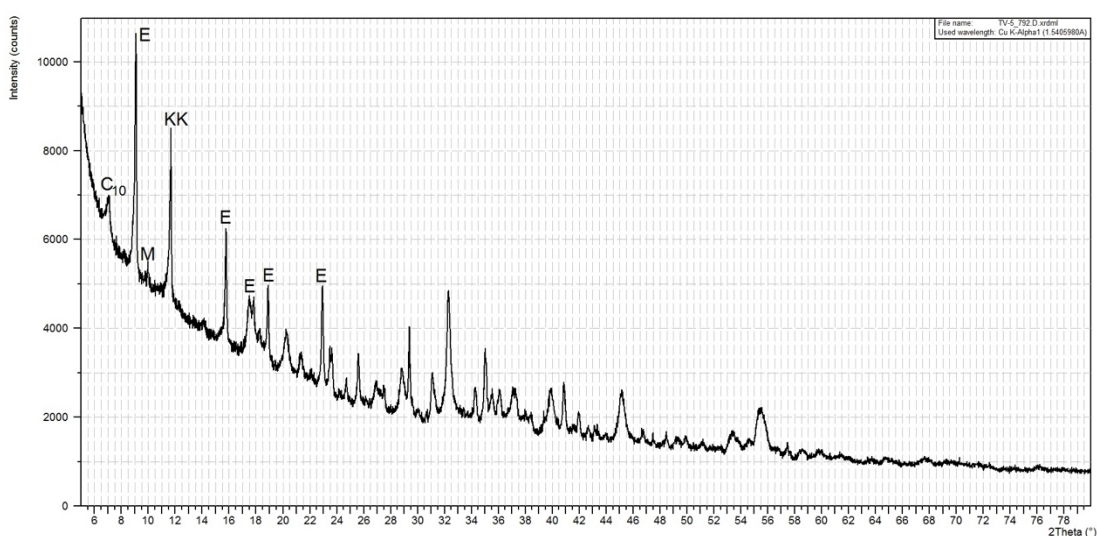
TV 5 – 91 den



TV 5 – 737 dnů

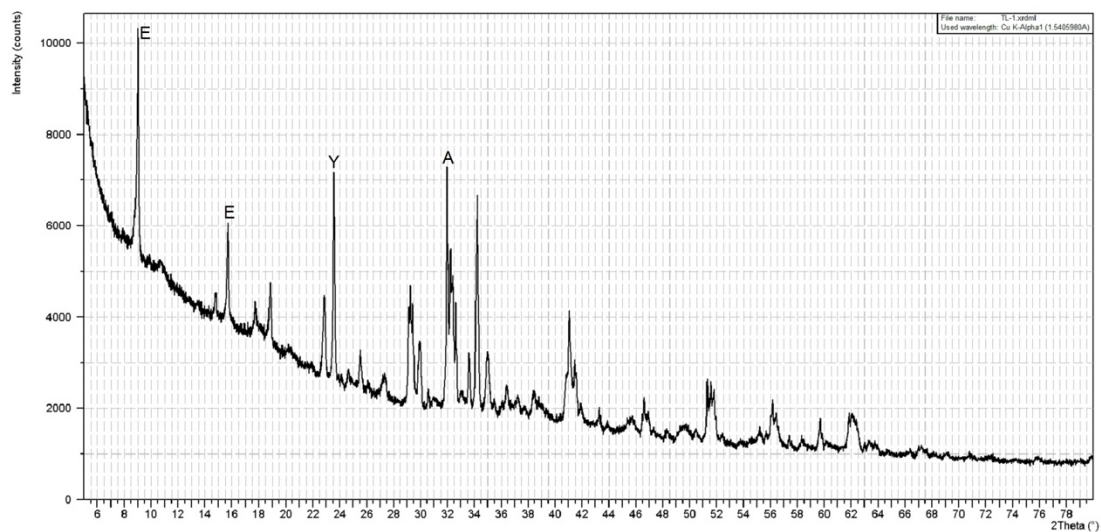


TV 5 – 792 dny

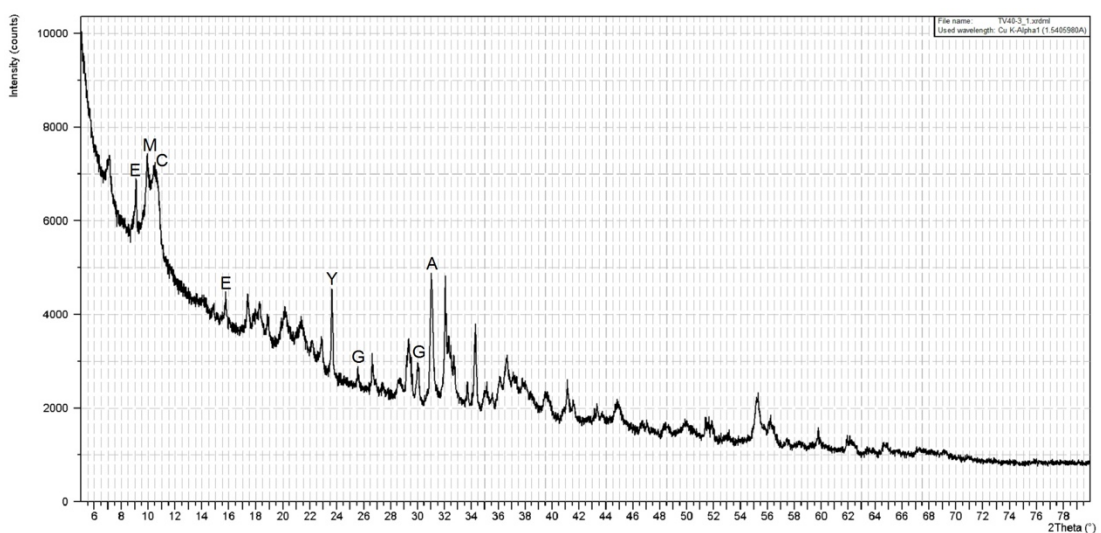


Obr. 31–38: Rentgenogramy soustavy hydratovaný yeelimit–alit exponované v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 5 °C

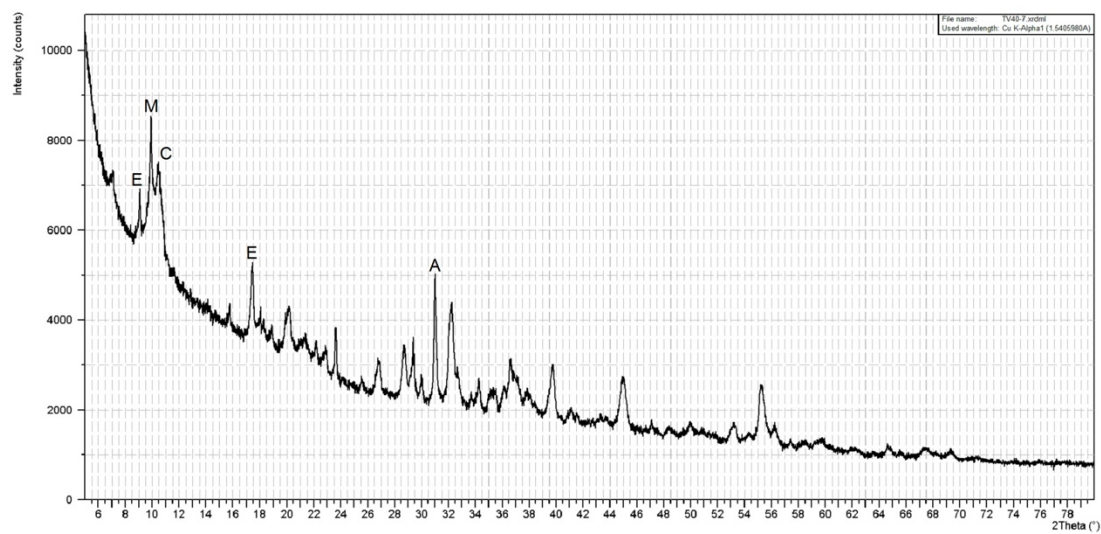
TV 40 – 1 den



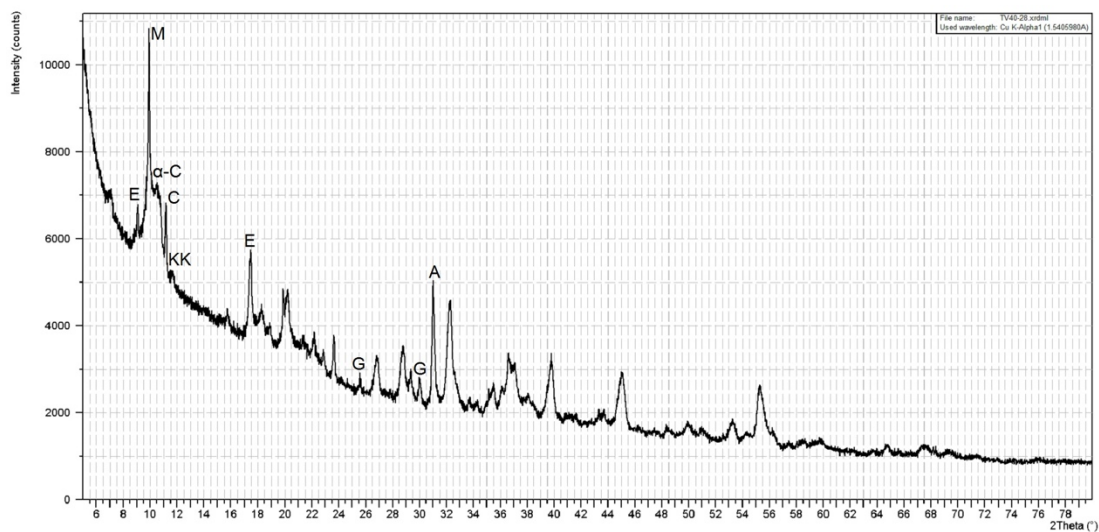
TV 40 – 3 dny



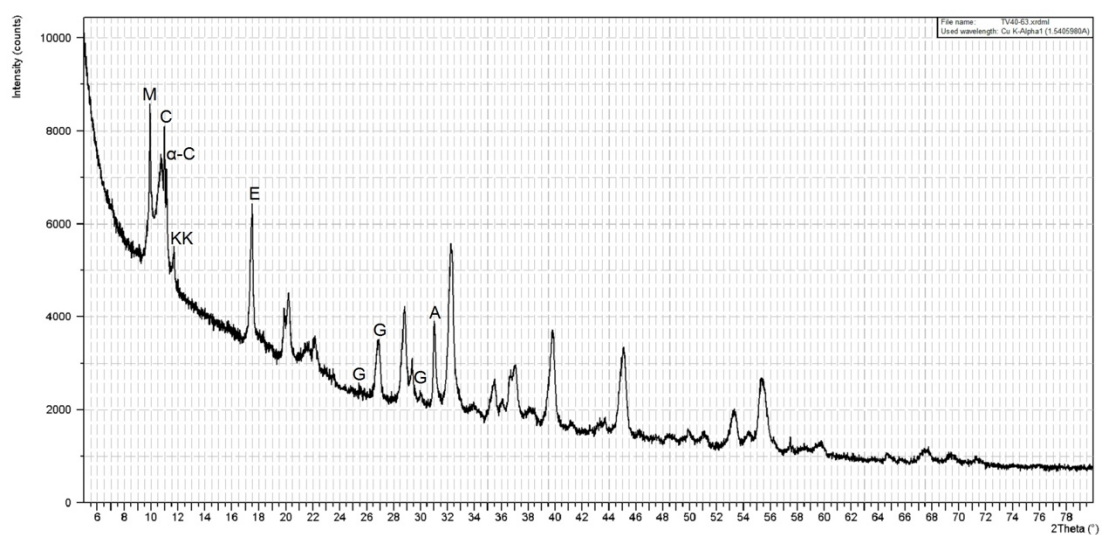
TV 40 – 7 dnů



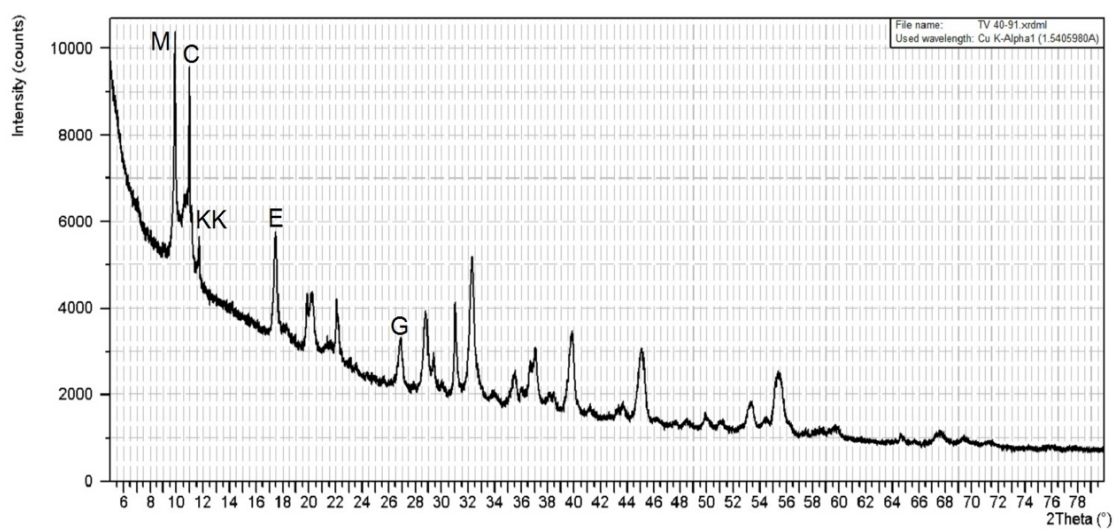
TV 40 – 28 dnů



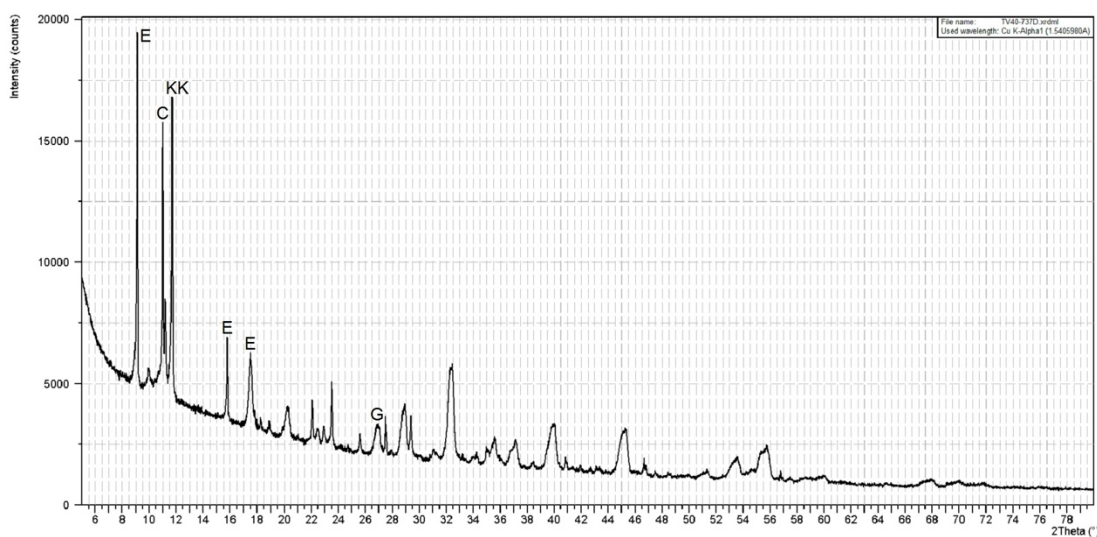
TV 40 – 63 dny



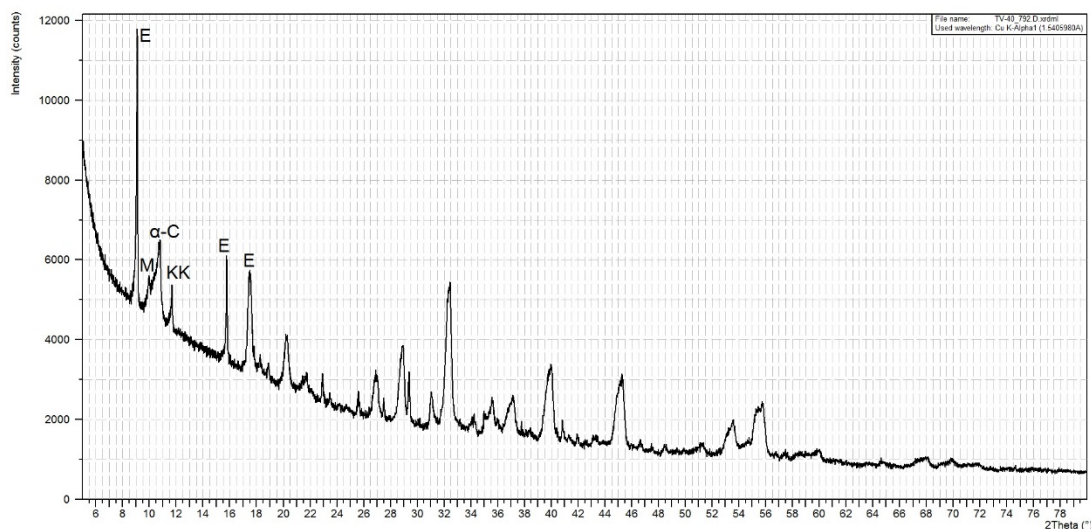
TV 40 – 91 den



TV 40 – 737 dnů



TV 40 – 792 dny



Obr. 39–46: Rentgenogramy soustavy hydratovaný yeelimit–alit exponované v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 40 °C

Laboratorní prostředí, teplota 5 °C

Již během prvního dne hydratace vzorek obsahoval vysoký podíl ettringitu, jeho množství však s dobou uložení nepatrně klesalo. Současně se s dobou uložení ze vzorku začínala postupně vydělovat C-A-H fáze typu C_4AH_{13} , vznikající reakcí z yeelimitu uvolněných hlinitanových iontů a hydroxidu vápenatého, který je vedlejším produktem hydratace alitu. Minerál C_4AH_{13} postupně karbonatoval a transformoval se do karbonátového komplexu, jehož počáteční tvorba byla patrná v době expozice 91 den. V době uložení 737 dnů byl již obsah karbonátového komplexu srovnatelný s obsahem zbytku původního minerálu C_4AH_{13} . Ve vzorku lze rovněž předpokládat hydrataci alitu na rentgenamorfni

kalciuhydrosilikáty a portlandit. Ten však nebyl v rentgenogramech identifikován, neboť se průběžně spotřebovával, jak výše uvedeno, na tvorbu minerálu C_4AH_{13} .

Laboratorní prostředí, teplota 40 °C

Obsah ettringitu, vzniklého během prvního dne hydratace, se s dobou uložení v důsledku nedostatku hydrátové vody zvolna snižoval a přecházel z krystalické na amorfni podobu metaettringitu. Zvýšená teplota urychlila oproti předchozímu prostředí rozklad yeelimitu a reakci takto vzniklých hlinitanových iontů s hydratujícím alitem. Výsledkem byla tvorba C-A-H fáze typu C_4AH_{13} a minerálu gehlenitoktahydrátu. Obě tyto fáze byly identifikovatelné již v době uložení 3 dny. V době uložení 28 dnů byla ve vzorku zaznamenána přítomnost nepatrného množství karbonátového komplexu. Jeho obsah se postupně zvyšoval na úkor minerálu C_4AH_{13} , přičemž v době uložení 737 dnů byla transformace tohoto minerálu do karbonátového komplexu již zcela dokonána. Vedle uvedených fází byl v rentgenogramech zaznamenán i marginální podíl monosulfátu.

Prostředí nasycené vodní páry, teplota 5 °C

Na rozdíl od obou předchozích způsobů uložení došlo při expozici v tomto prostředí po počáteční intenzivní tvorbě ettringitu zhruba od 7. dne uložení k jeho rychlé transformaci do monosulfátu. Ačkoli i nadále byla přítomnost ettringitu identifikovatelná, bylo jeho množství již jen velice nízké. Současně s monosulfátem byl ve vzorku zaznamenán i počátek vydělování C-A-H fáze typu C_4AH_{13} , která se od 28. dne hydratace zvolna začala přeměňovat na karbonátový komplex. Vedle uvedených tří nových hydratačních produktů, tj. monosulfátu, C_4AH_{13} a karbonátového komplexu, byla v době uložení 737 dnů v rentgenogramu zaznamenána i přítomnost malého množství gehlenitoktahydrátu.

Prostředí nasycené vodní páry, teplota 40 °C

Po počáteční intenzivní tvorbě ettringitu se při expozici v daném prostředí již po 3 dnech hydratace jeho množství radikálně snížilo, neboť z něj vzniknul monosulfát a C_4AH_{13} , současně se ustanovilo i určité malé množství gehlenitoktahydrátu. S dobou uložení se zvyšovalo především množství monosulfátu a C_4AH_{13} , od 28. dne hydratace byla pozorována též přítomnost karbonátového komplexu. Zásadní změna fázového složení byla zaznamenána

v době uložení 737 dnů, kdy vedle C_4AH_{13} a karbonátového komplexu byl ve vzorku identifikován vysoký podíl ettringitu a opačně jen zanedbatelný podíl monosulfátu. Pozorovaný zvrát do ettringitu se nepodařilo objasnit.

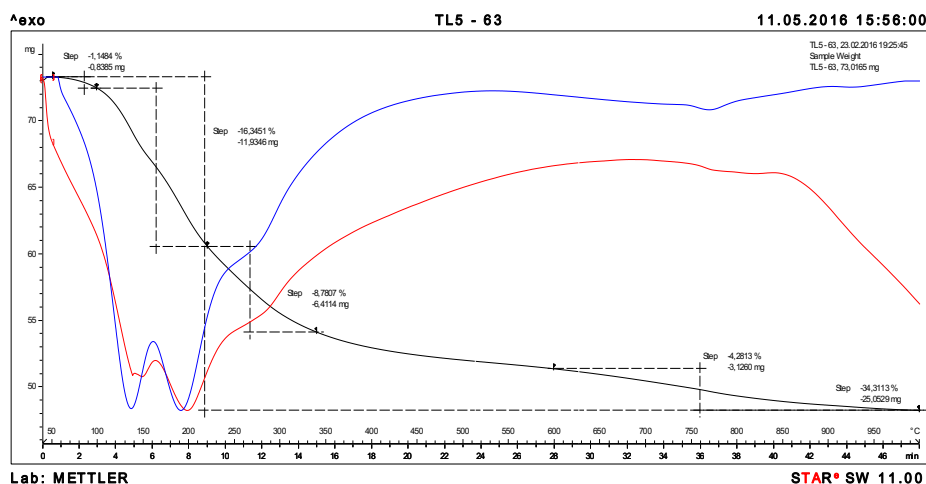
Mimo výše popsané nové hydratační produkty byla u vzorků ve všech zkoušených expozicích identifikována do 28 dnů hydratace přítomnost dosud nezreagovaného, postupně se snižujícího obsahu alitu a yeelimitu, v pozdějším období, zvláště při laboratorním uložení, byl identifikován malý obsah kalcitu.

Termická analýza

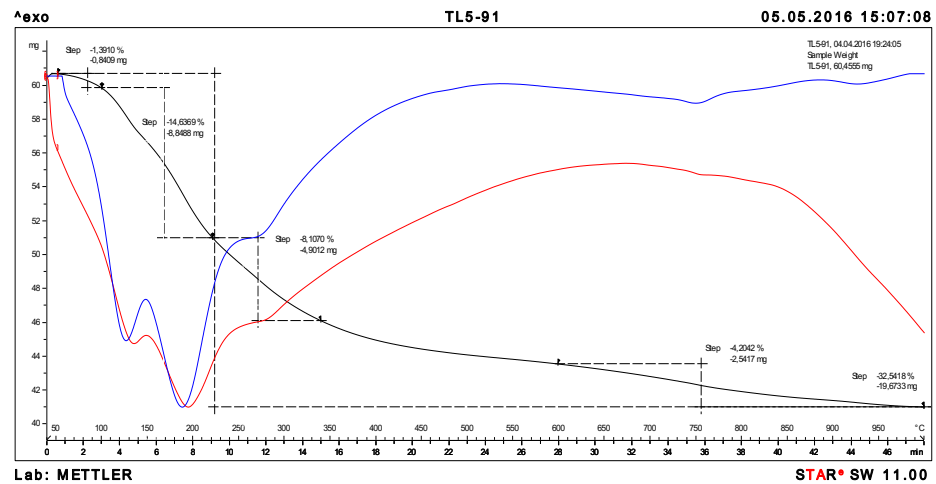
Vyhodnocení termické analýzy vzorků yeelimitového slínku s alitem při hydrataci v předem zvolených prostředích uložení je vzhledem ke koincidenci endotermických efektů v teplotním rozmezí do cca 300 °C velmi komplikované. Lze proto pouze konstatovat, že na čáře diferenciálně termické (dále DT) je nejprve patrný velmi hluboký endoeffekt zpravidla se třemi, ale i s pěti maximy, odpovídající rozkladu C-S-H fáze, ettringitu, monosulfátu, C-A-H fází, karbonátového komplexu a zřejmě i rozkladu gehlenitoktahydrátu. Po dlouhém indiferentním pásmu je čára DT od cca 600 °C ukončena již jen velmi mělkým endotermickým efektem rozkladu uhličitanu vápenatého.

Vzhledem ke komplikovanosti čáry DT je na základě čáry termogravimetrické možné ve vzorcích seriózně kvantifikovat pouze obsah oxidu vápenatého, obsaženého v uhličitanu vápenatém, viz tab. č. 3. Termogramy analyzovaných vzorků jsou uvedeny na obr. 47–62.

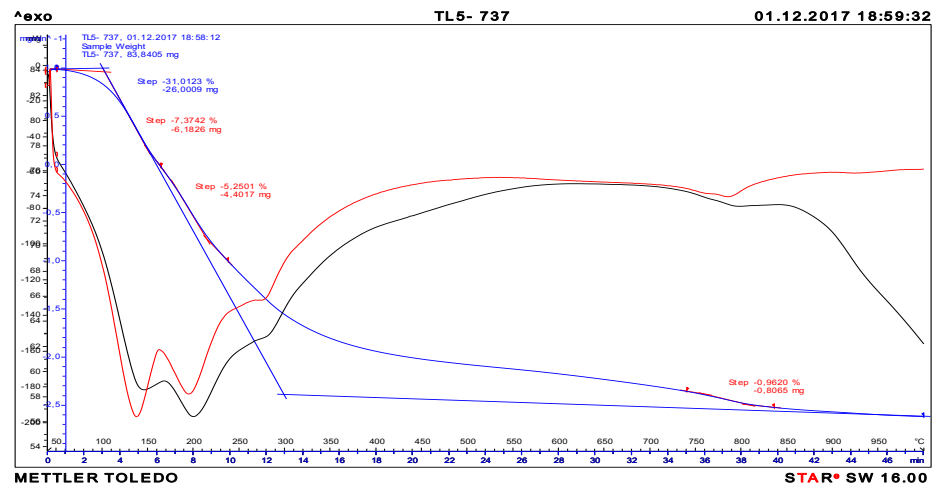
TL 5 – 63 dny



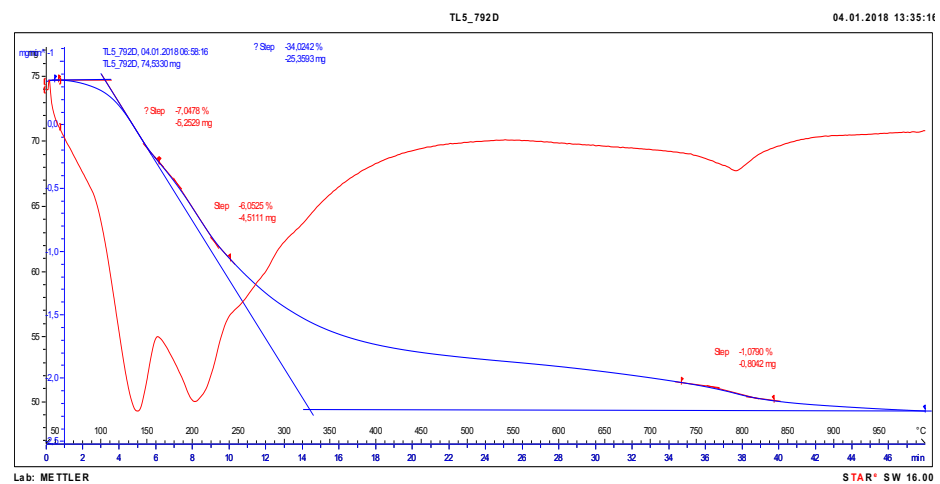
TL 5 – 91 den



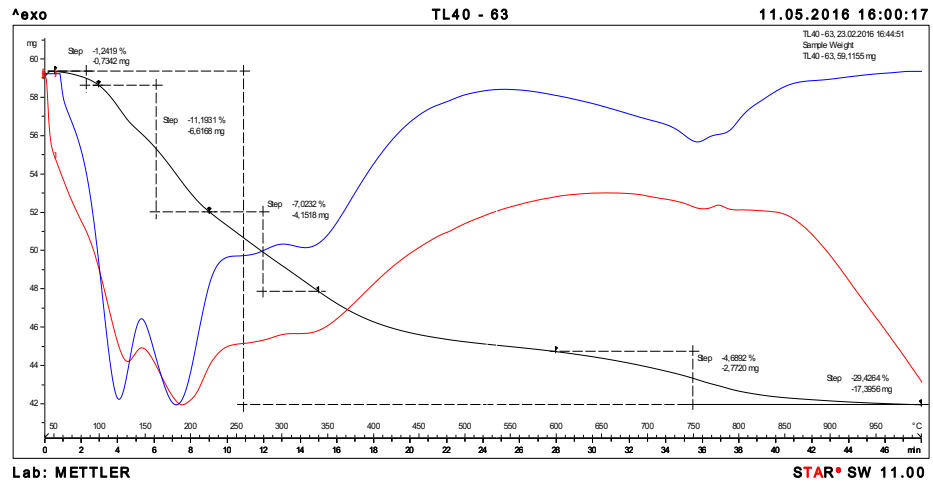
TL 5 – 737 dnů



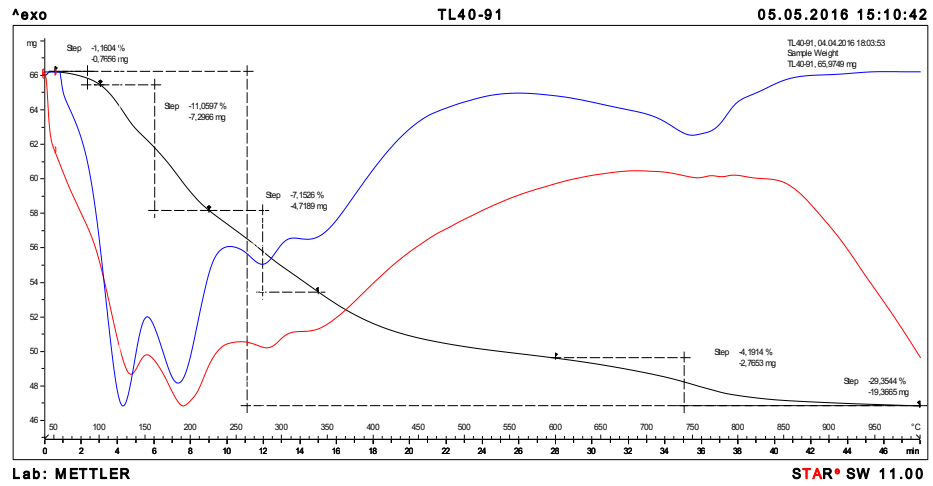
TL 5 – 792 dny



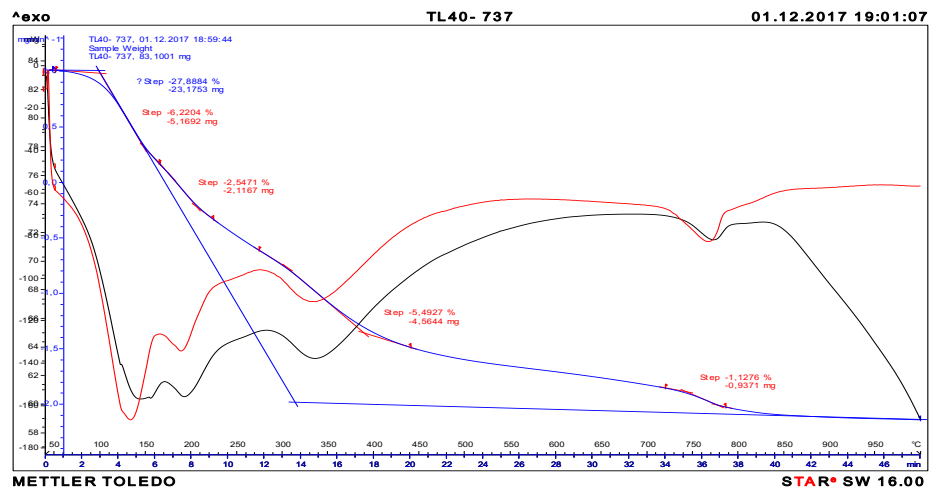
TL 40 – 63 dny



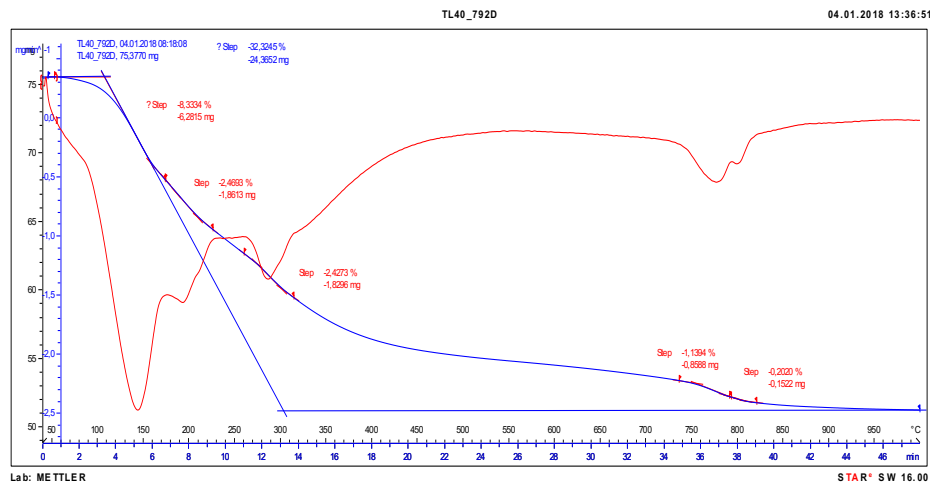
TL 40 – 91 den



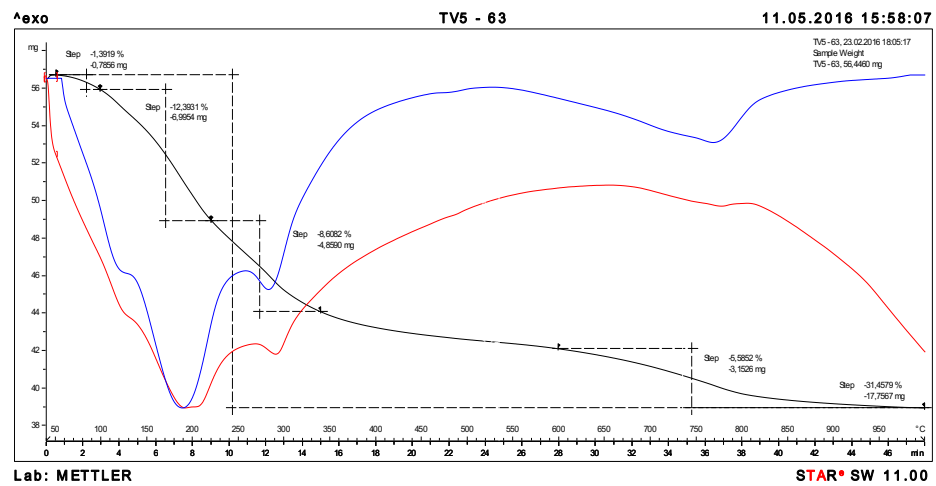
TL 40 – 737 dnů



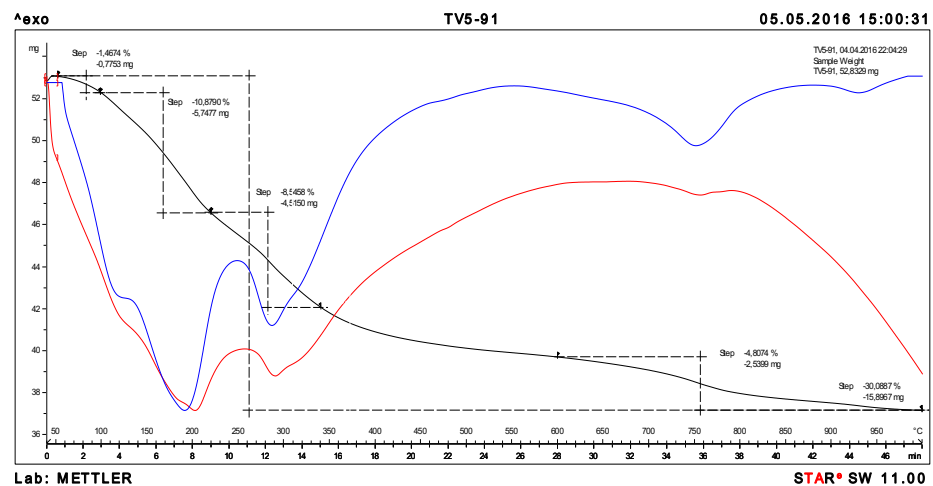
TL 40 – 792 dny



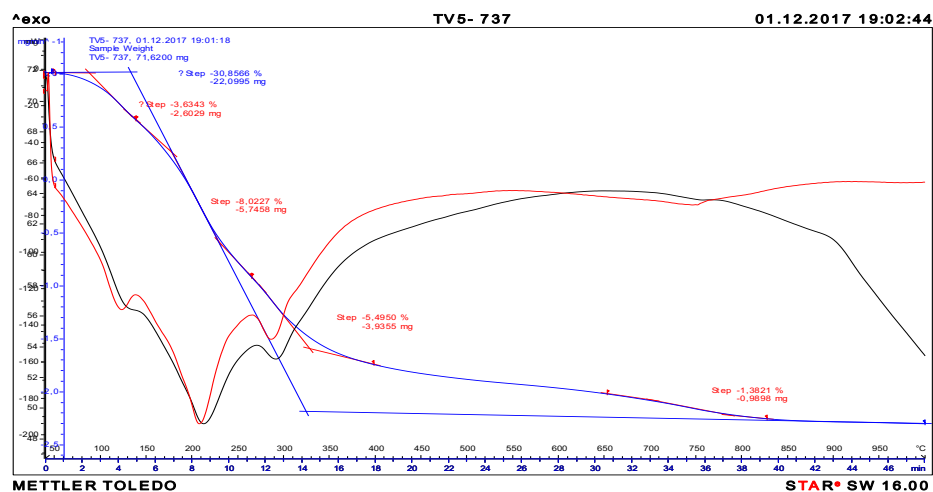
TV 5 – 63 dny



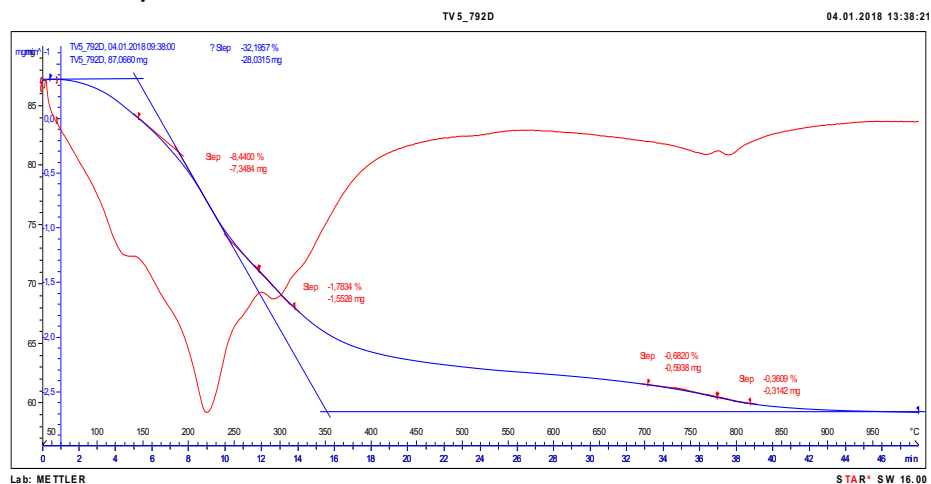
TV 5 – 91 den



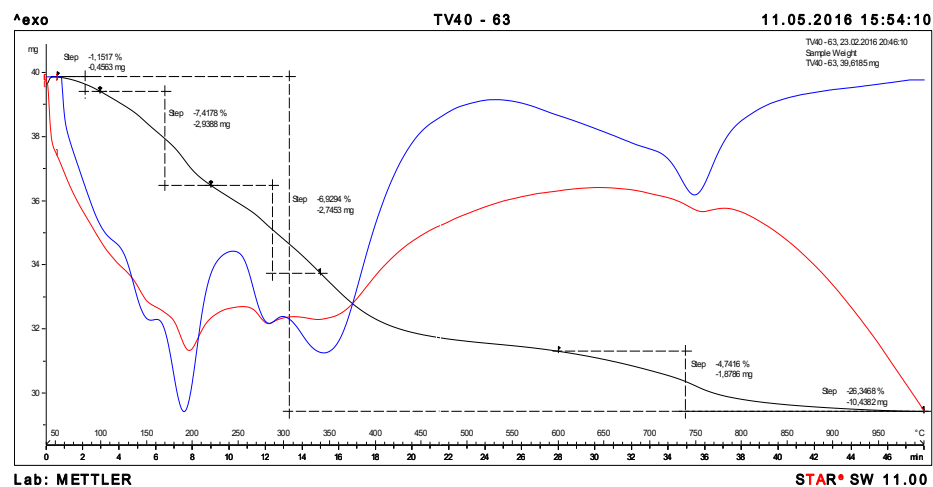
TV 5 – 737 dnů



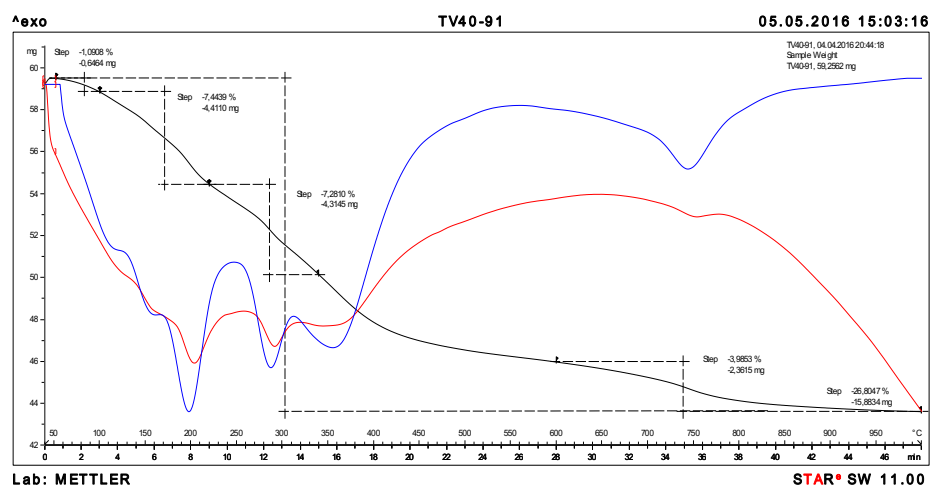
TV 5 – 792 dnů



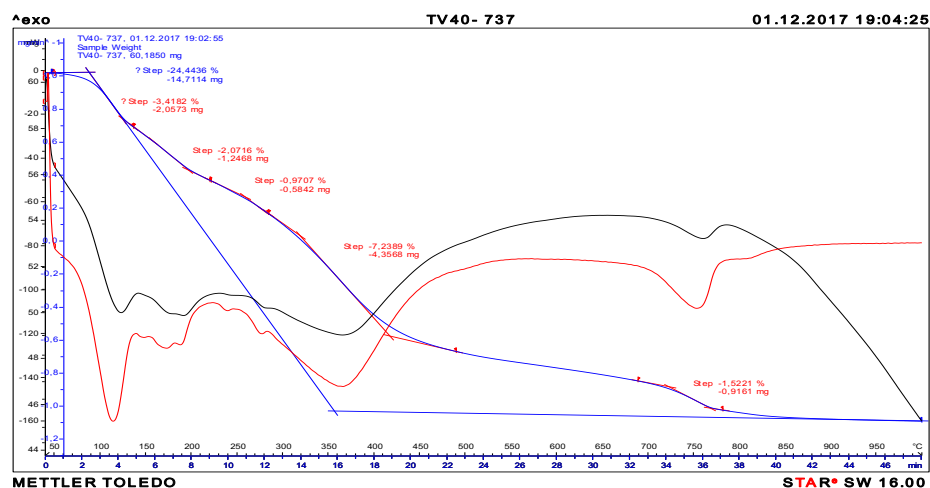
TV 40 – 63 dnů



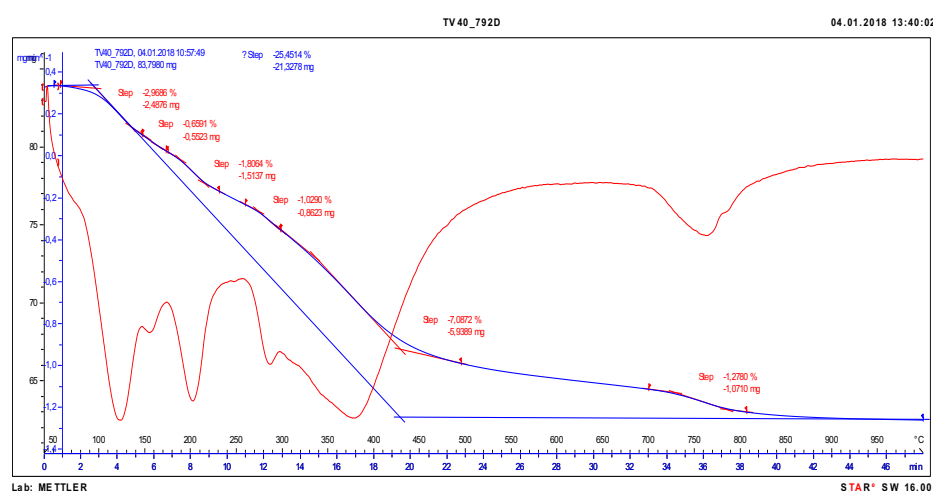
TV 40 – 91 den



TV 40 – 737 dnů



TV 40 – 792 dnů



Obr. 47–62: Termogramy soustavy hydratovaný yeelimit – alit při uložení v daném prostředí a době hydratace

Tabulka č. 3: Kvantifikace CaO obsaženého v uhličitanu vápenatém

| Doba hydratace [dny] | Obsah CaO [%] | | | |
|----------------------|---------------|------|------|------|
| | TL5 | TL40 | TV5 | TV40 |
| 63 | 5,45 | 5,97 | 7,11 | 6,03 |
| 91 | 5,35 | 5,33 | 6,12 | 5,07 |
| 737 | 1,22 | 1,44 | 1,76 | 1,94 |
| 792 | 2,45 | 2,59 | 0,82 | 2,90 |

Z výsledků provedené kvantifikace je zřejmé, že s dobou hydratace se oxid vápenatý postupně spotřebovával na tvorbu nových hydratačních produktů. Současně je patrné, že od doby hydratace 737 dnů vzorky obsahují již jen minimum původního obsahu CaO, a že tedy výše popsany proces tvorby C-A-H fází je prakticky ukončen.

4.2 ZALOŽENÍ EXPOZICE PRO SLEDOVÁNÍ TERMODYNAMICKÉ STABILITY ETTRINGITU NA BÁZI SÍRANU HLINITÉHO A HYDROXIDU VÁPENATÉHO V SOUSTAVĚ S ALITEM

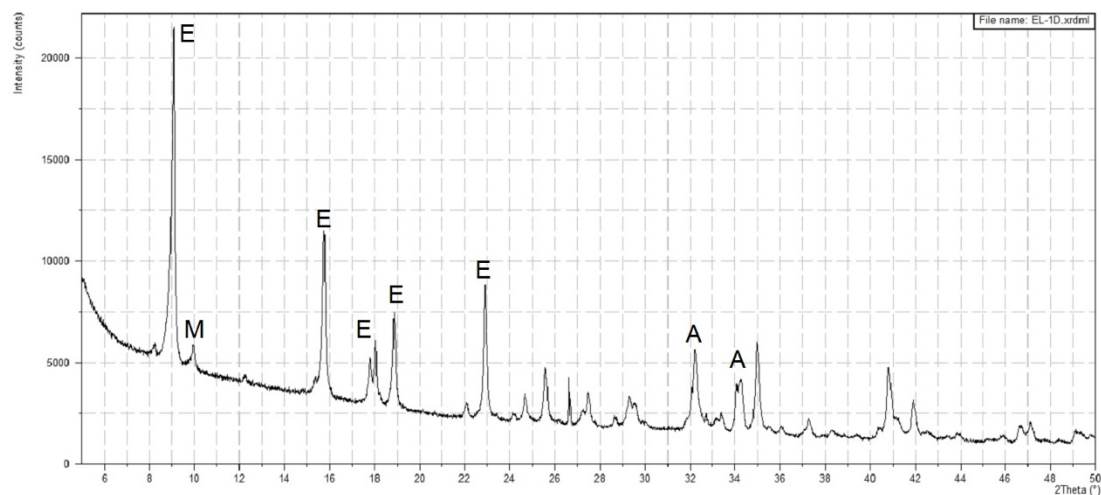
RTG-difrakční analýza

Rentgenogramy vzorků, představujících ettringit, původně exponovaný buď v laboratorním prostředí nebo v prostředí nasycené vodní páry, v soustavě s alitem, jsou pro oba zvolené způsoby expozice uvedeny na obr. 63–92.

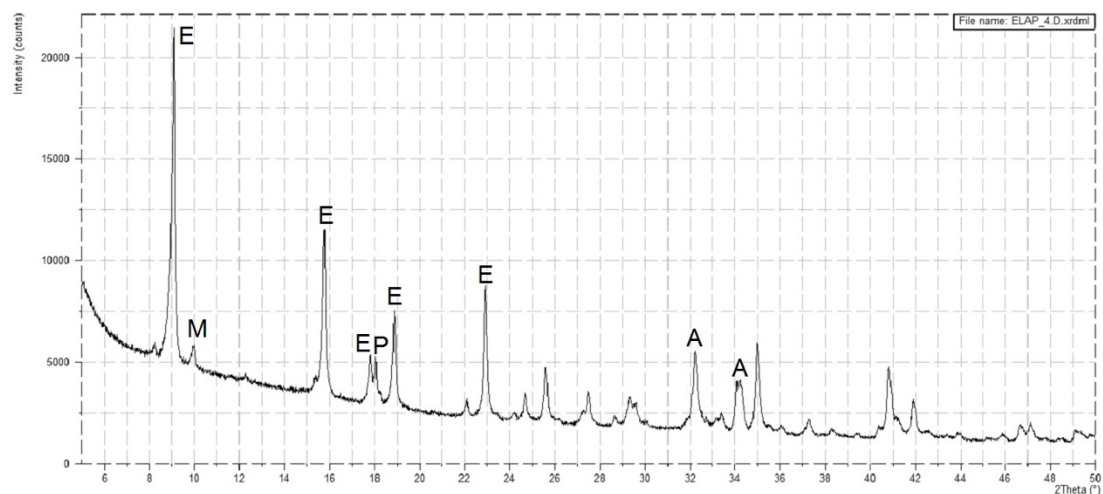
V rentgenogramech byly identifikovány tyto minerály:

- ettringit, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9.8, 5.7, 4.9, 4.67, 3.87 \text{ \AA}$), (ozn. E)
- monosulfát, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8.92, 4.46, 3.99, 2.87, 2.73 \text{ \AA}$), (ozn. M)
- C-A-H fáze typu CAH_{10} ($d_{\text{hkl}} = 14.3, 7.16 \text{ \AA}$), (ozn. C₁₀)
- C-A-H fáze typu C_2AH_8 ($d_{\text{hkl}} = 10.7, 3.58 \text{ \AA}$)
- alit, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 5.901, 3.022, 2.776, 2.730, 2.602 \text{ \AA}$), (ozn. A)
- portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{hkl}} = 4.92, 3.108, 2.627 \text{ \AA}$), (ozn. P)
- kalcit, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3.035, 3.86 \text{ \AA}$), (ozn. K)

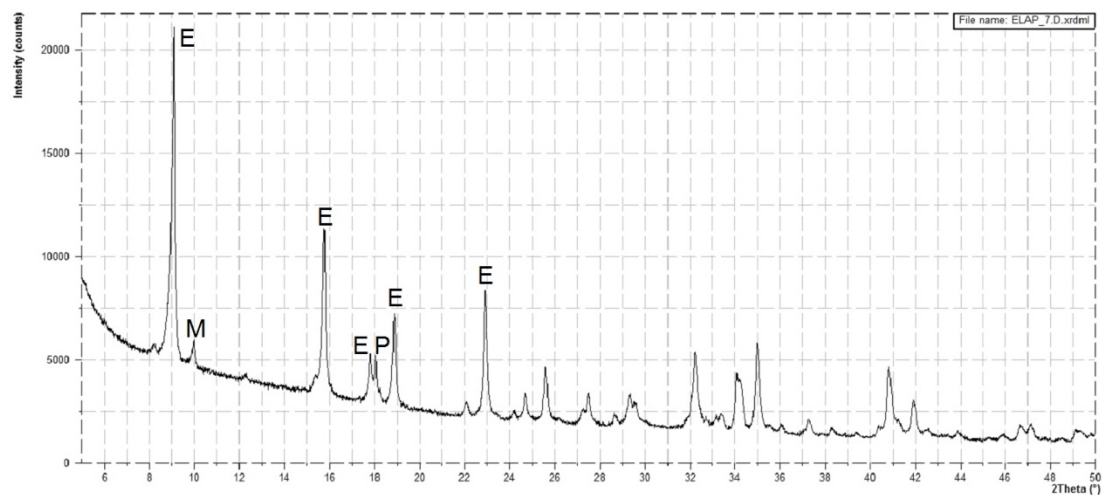
ELA – 1 den



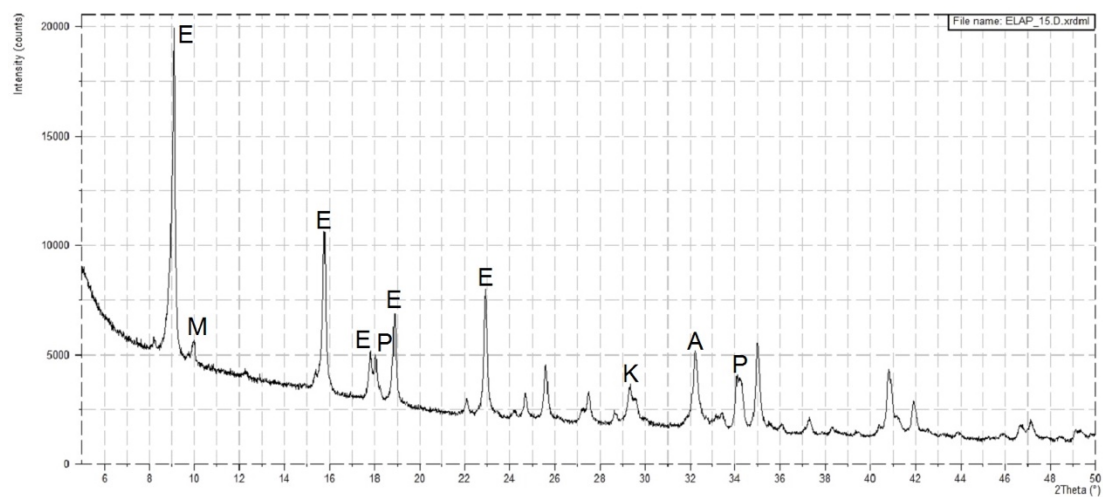
ELAP – 4 dny



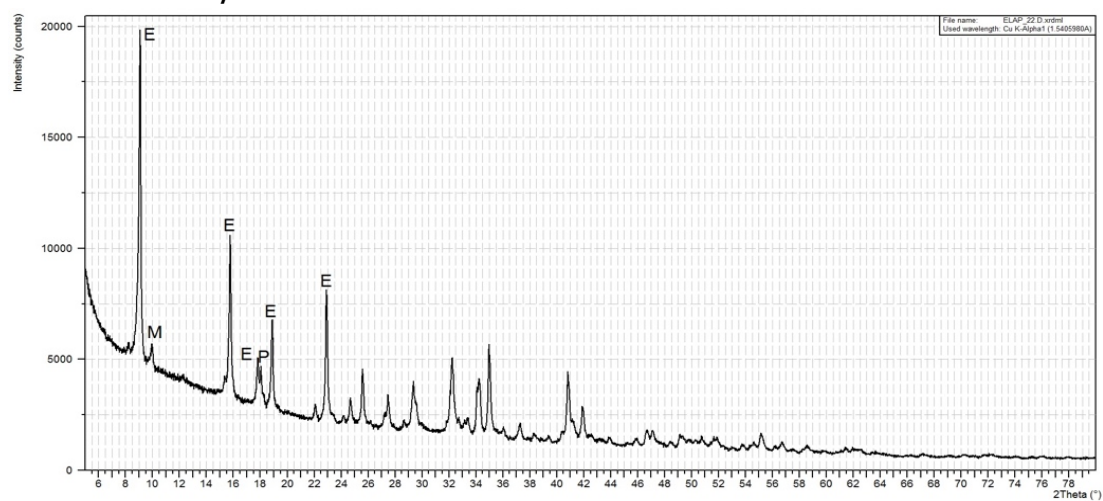
ELAP – 7 dnů



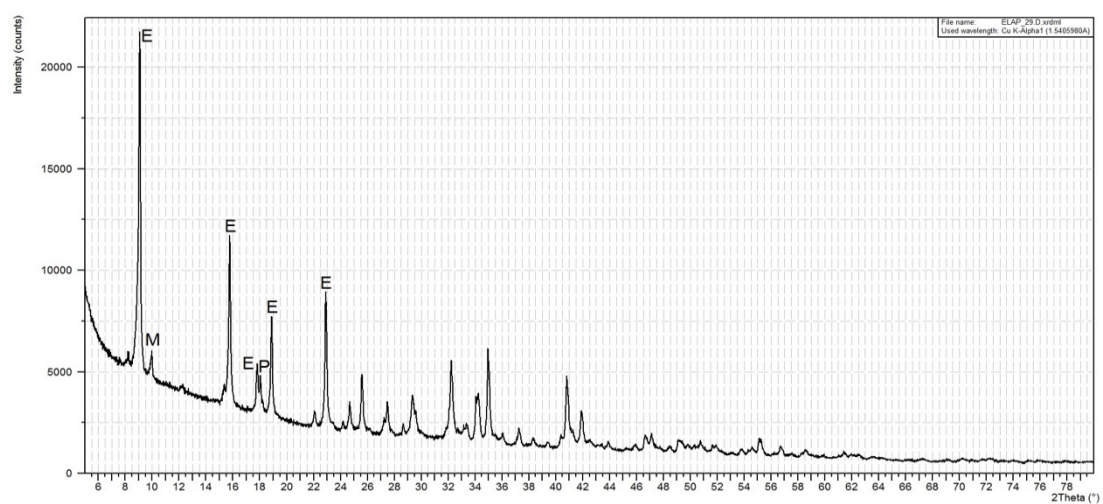
ELAP – 15 dnů



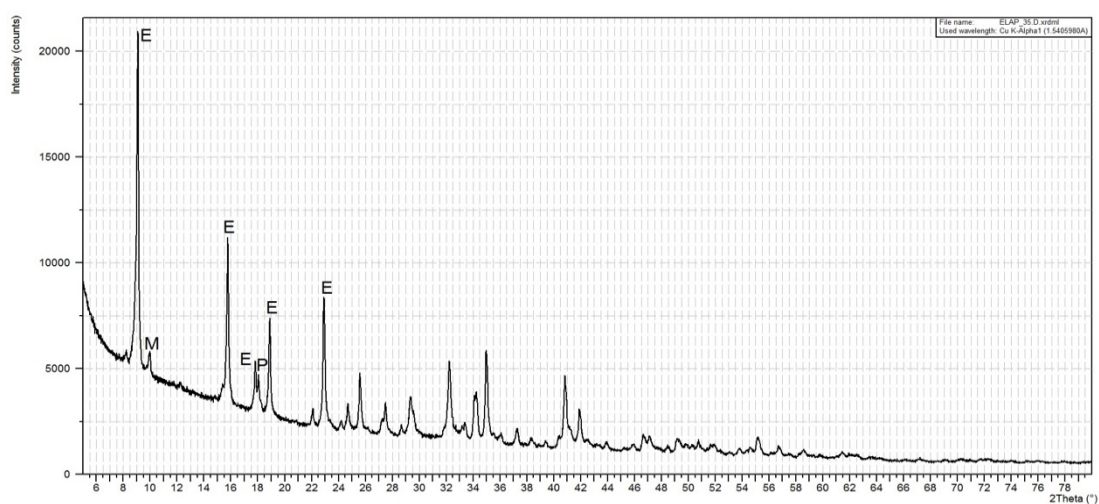
ELAP – 22 dny



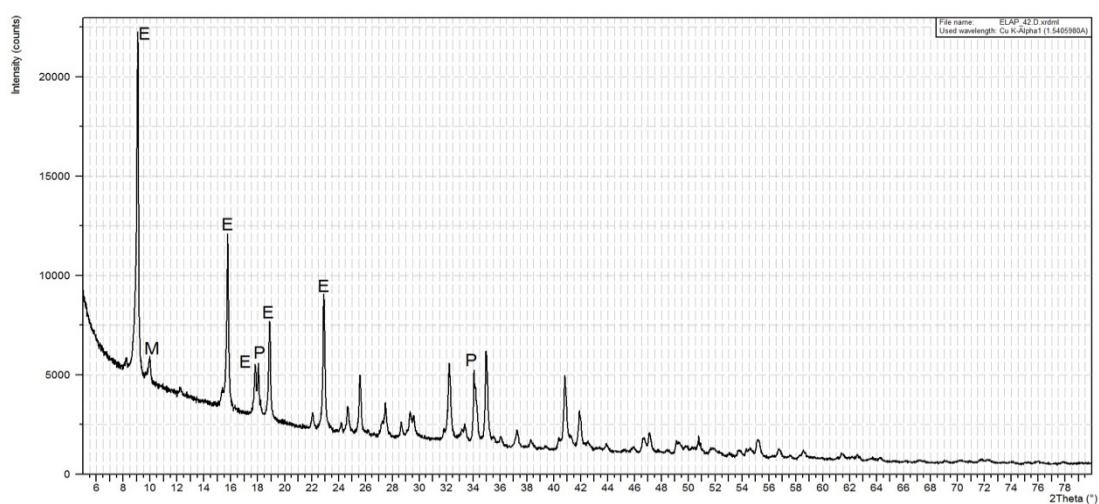
ELAP – 29 dnů



ELAP – 35 dnů

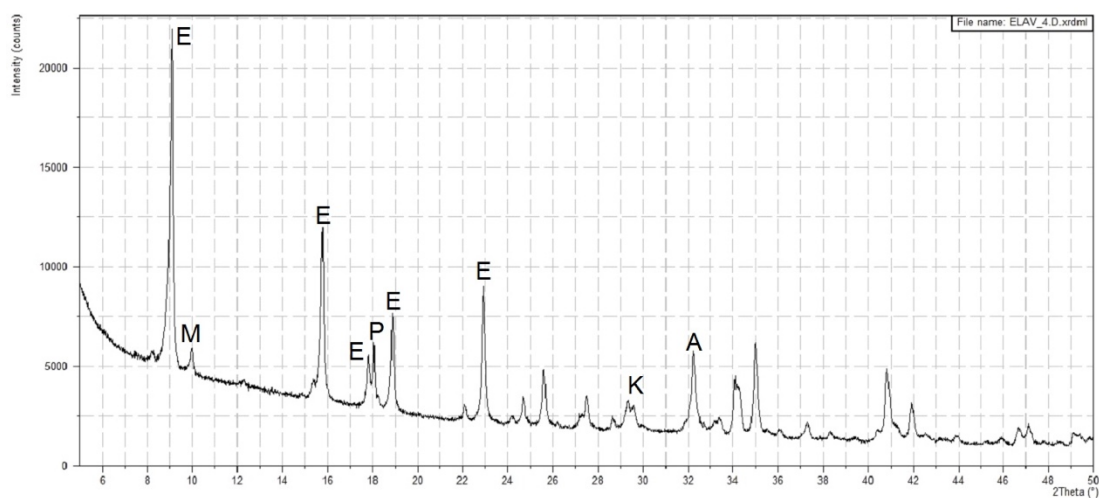


ELAP – 42 dny

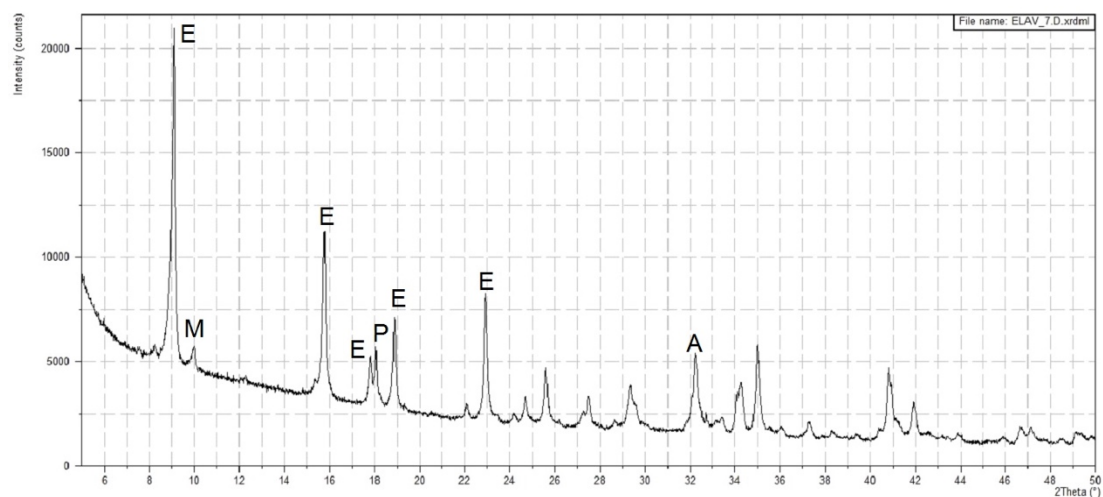


Obr. 63–70: Rentgenogramy soustavy laboratorně uložený ettringit-alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry

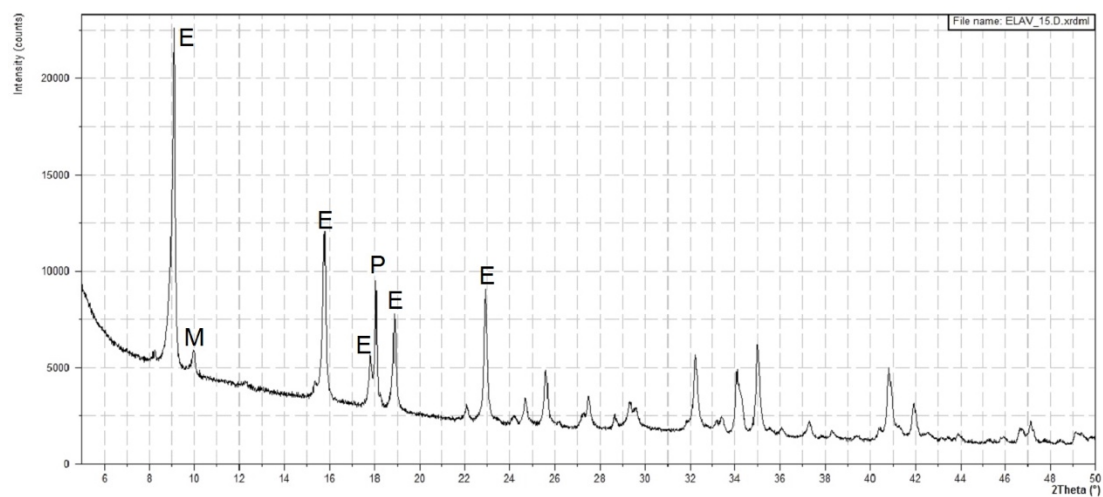
ELAV – 4 dny



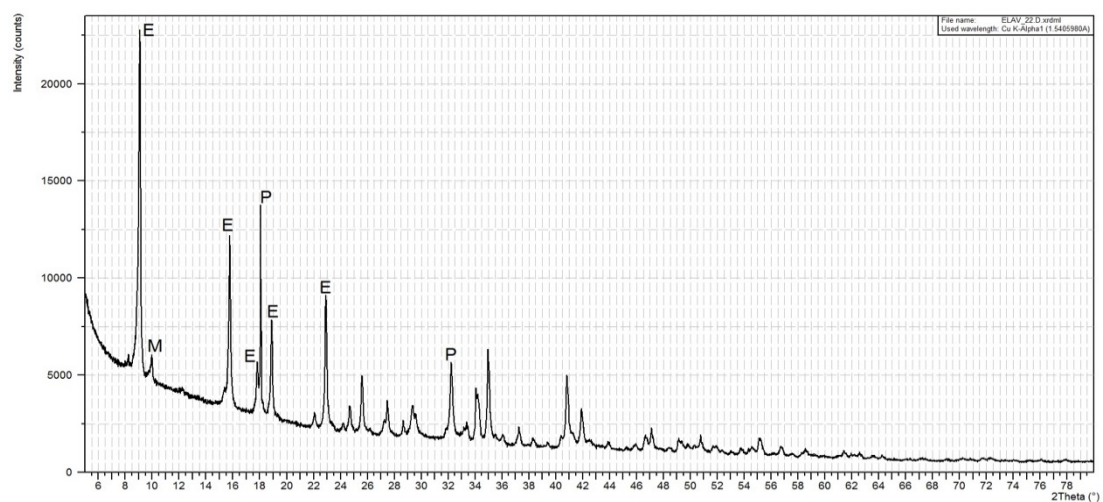
ELAV – 7 dnů



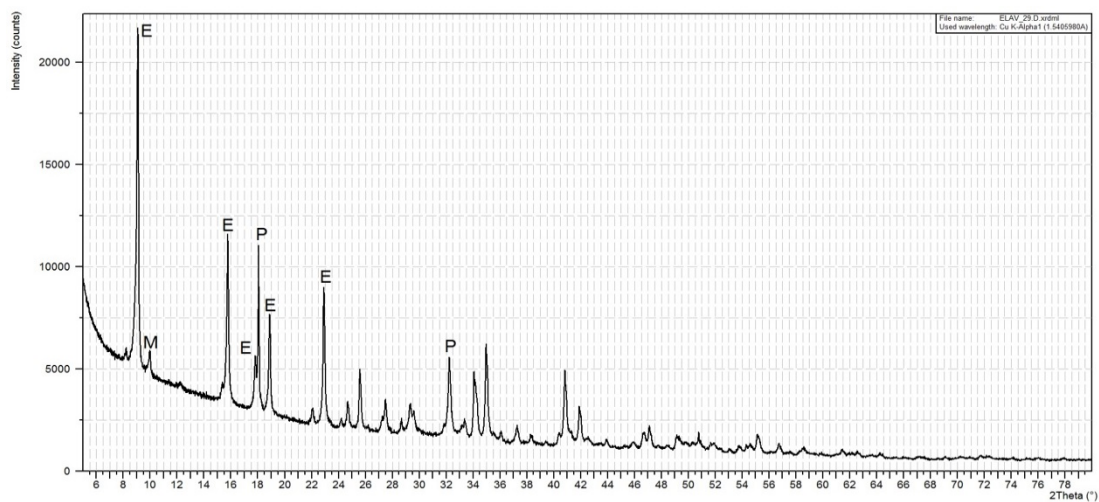
ELAV – 15 dnů



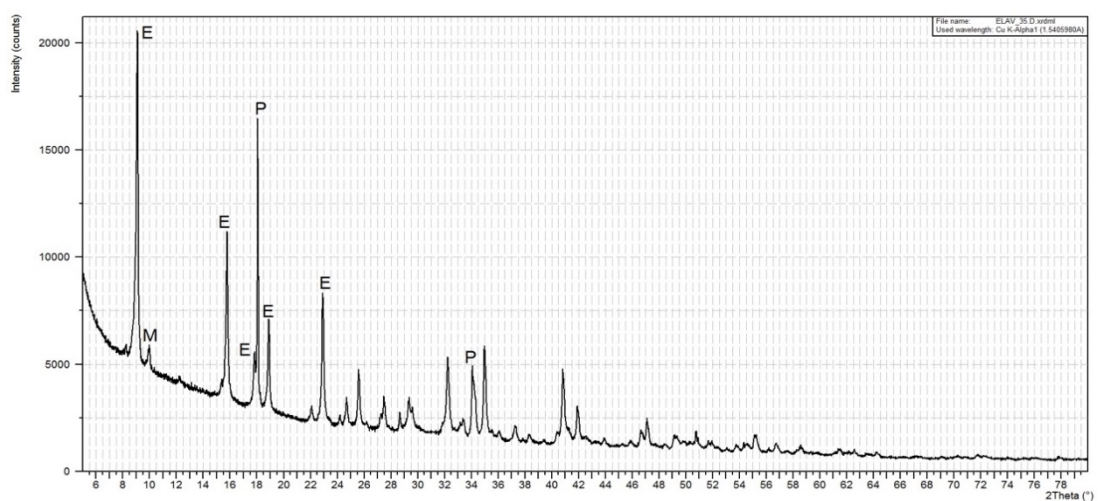
ELAV – 22 dny



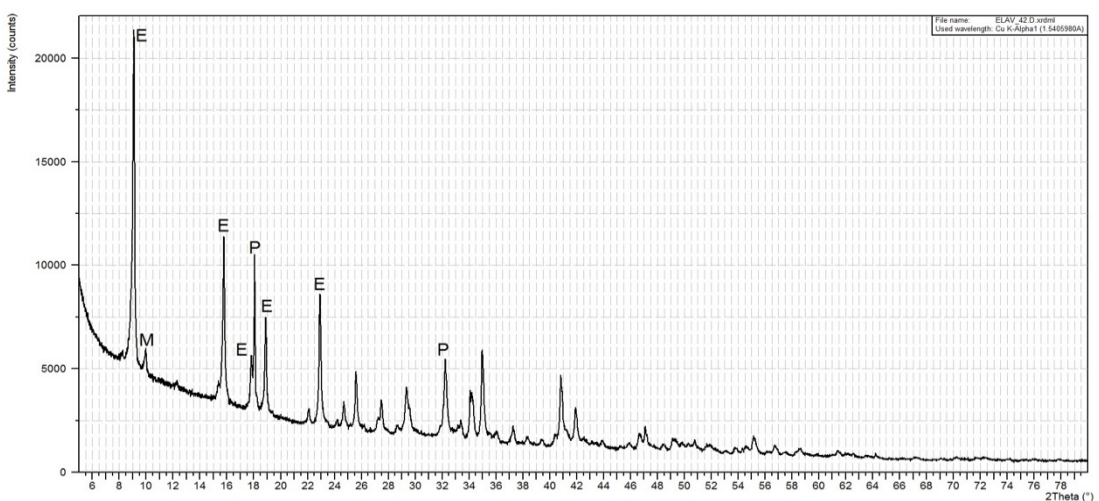
ELAV – 29 dnů



ELAV – 35 dnů

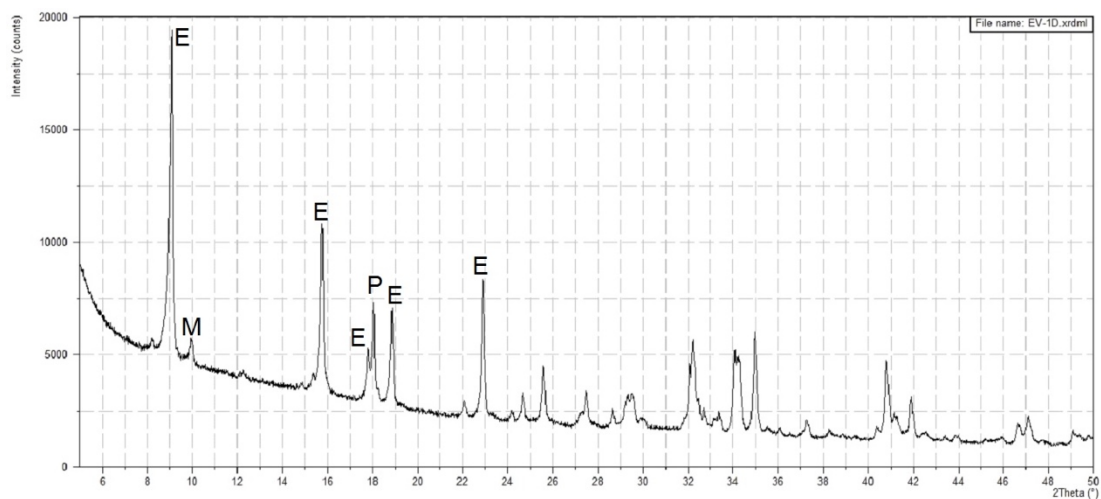


ELAV – 42 dny

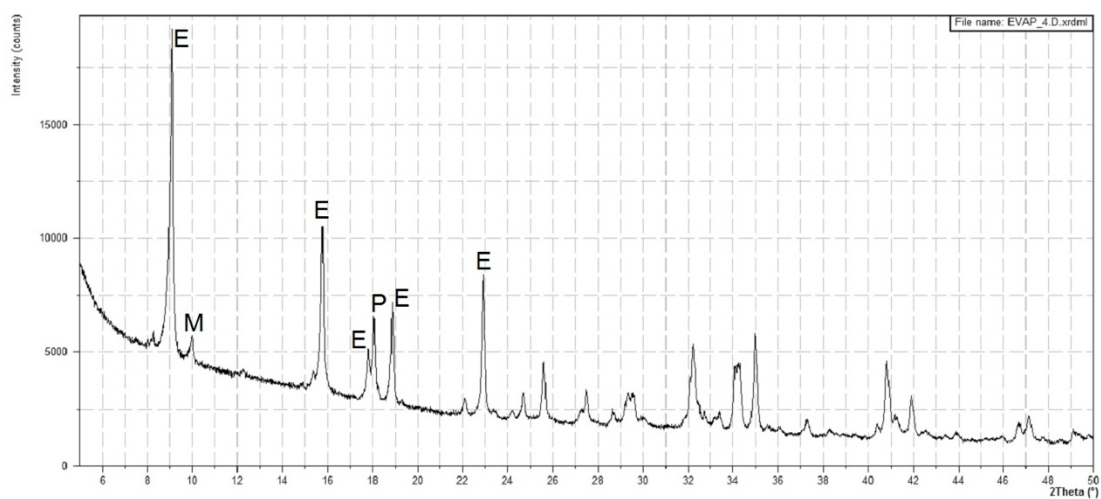


Obr. 71–77: Rentegenogramy soustavy laboratorně uložený ettringit-alit hydratované ve vodním prostředí

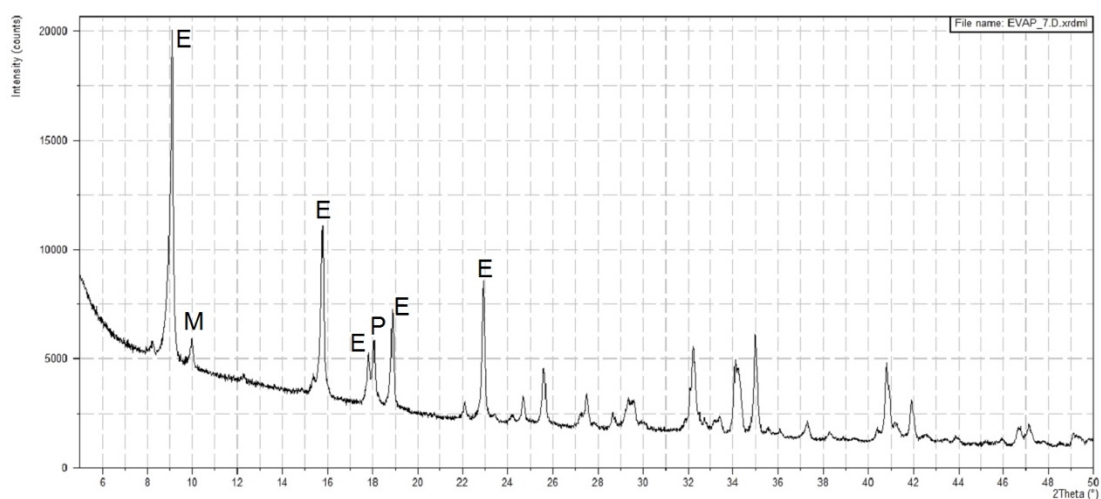
EVA – 1 den



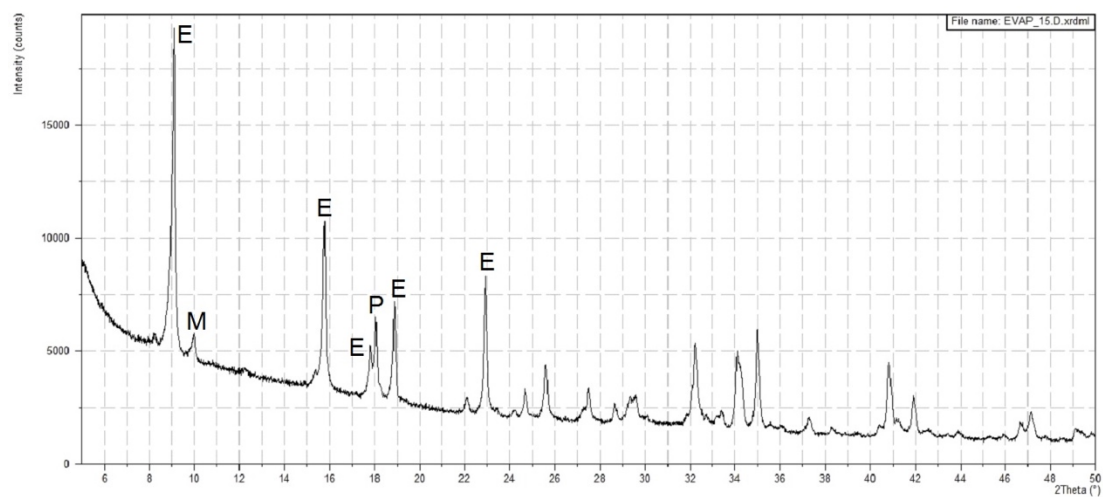
EVAP – 4 dny



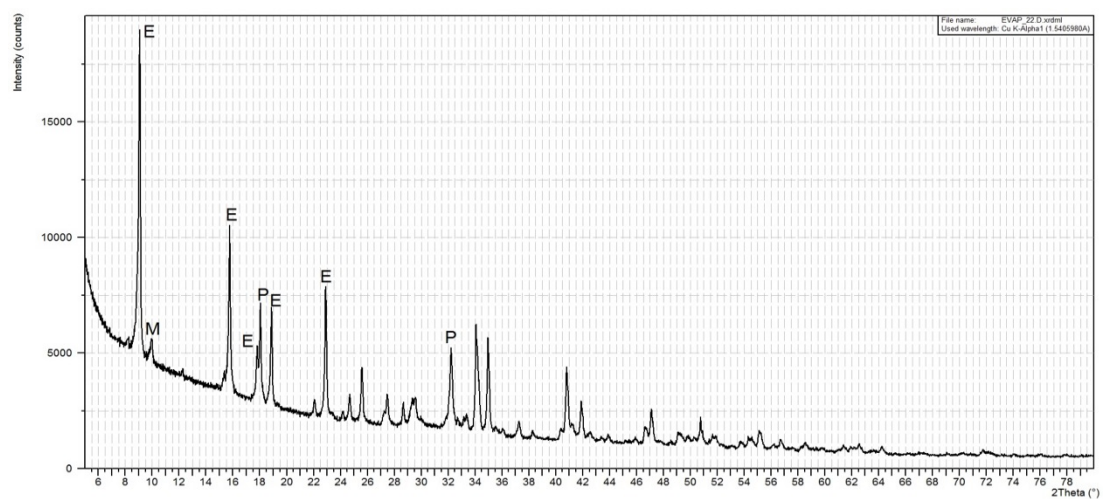
EVAP – 7 dnů



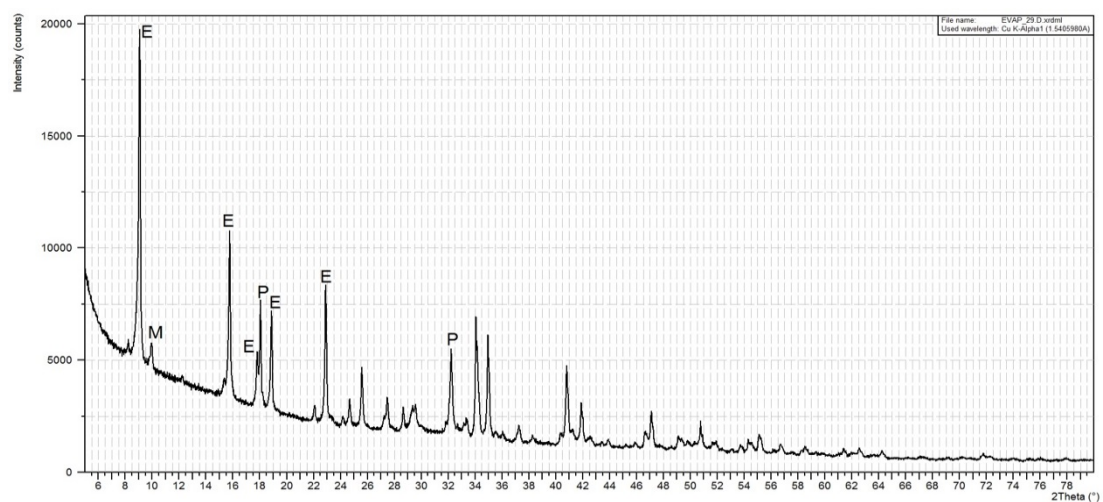
EVAP – 15 dnů



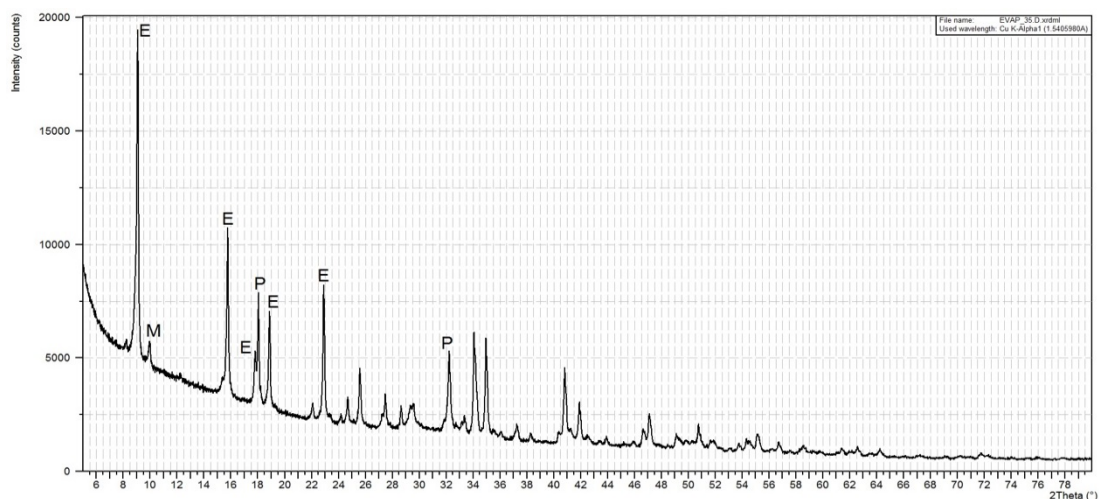
EVAP – 22 dny



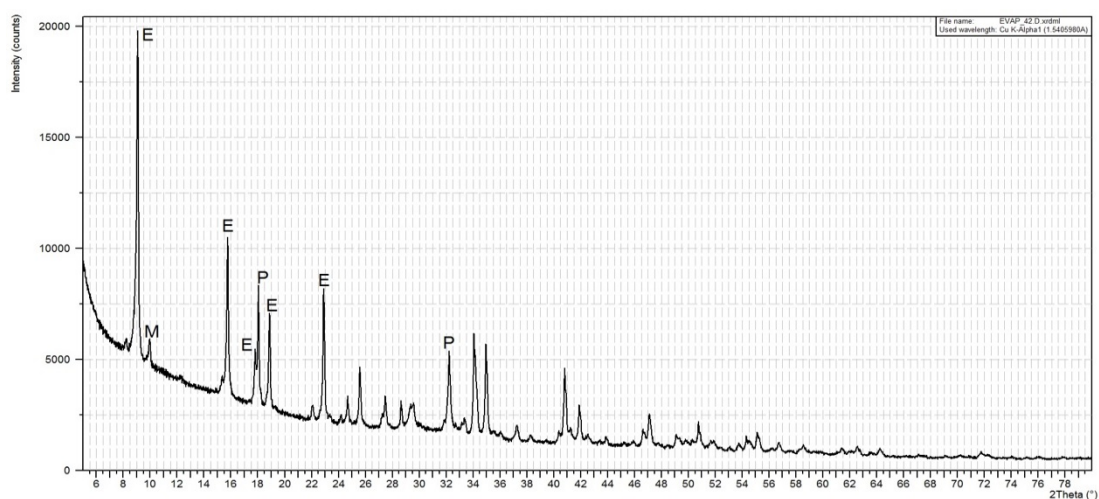
EVAP – 29 dnů



EVAP – 35 dnů

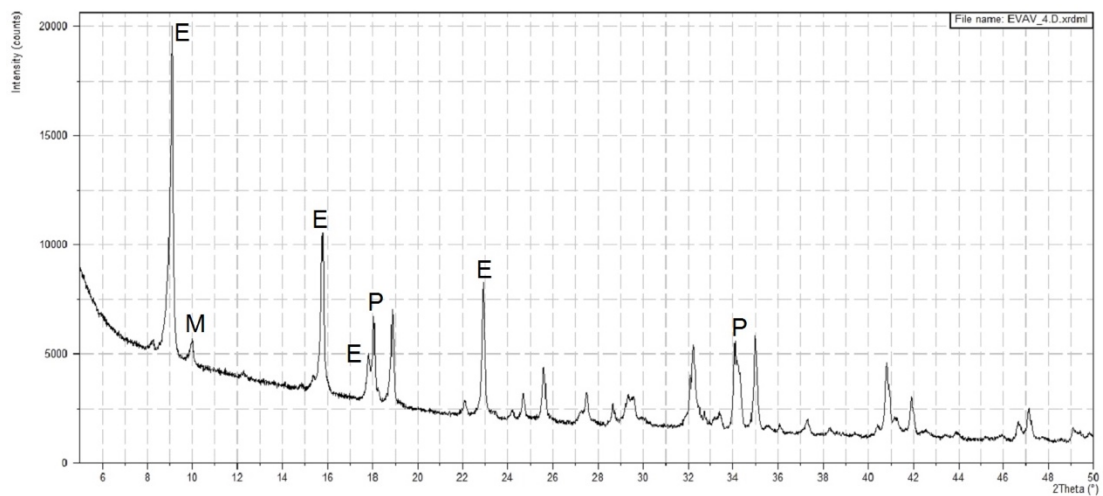


EVAP – 42 dny

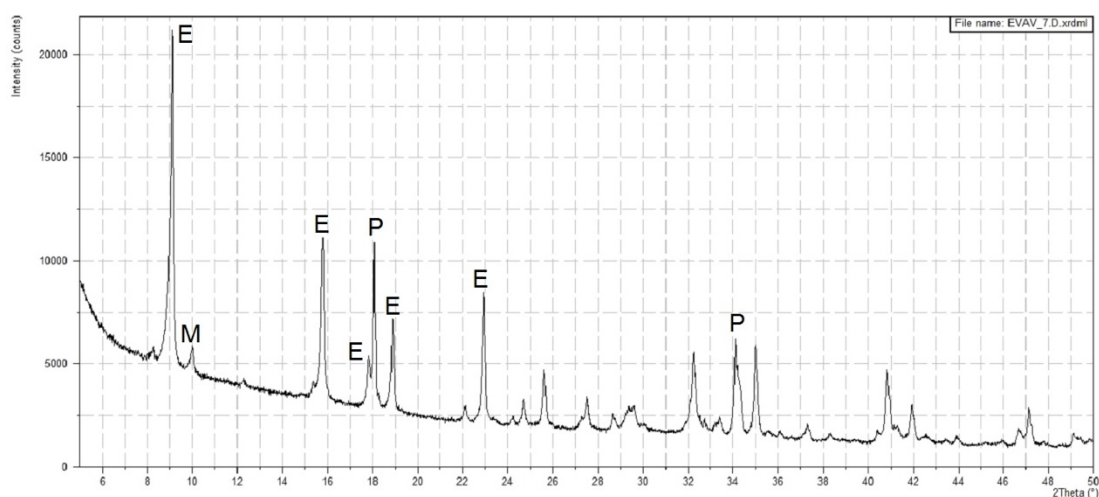


Obr. 78–85: Rentegenogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry

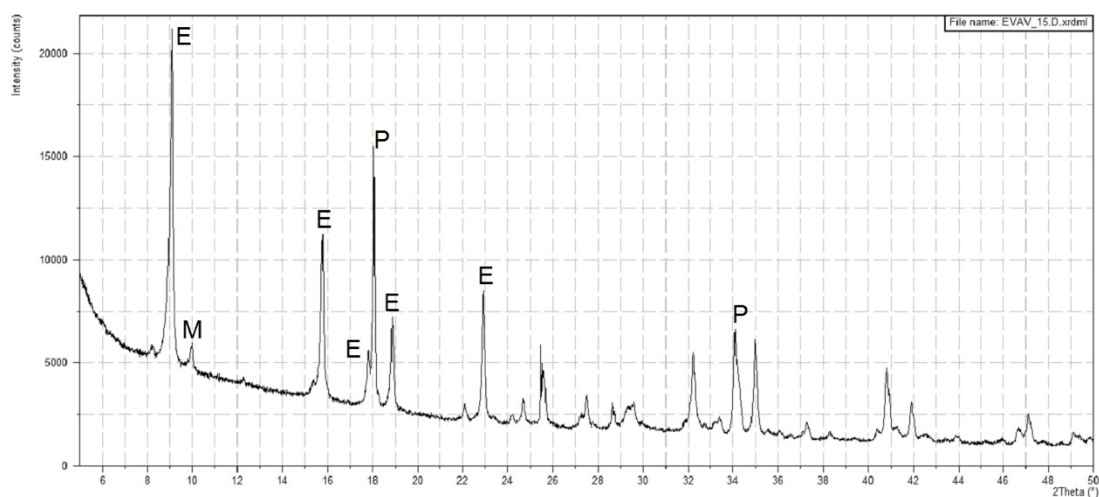
EVAV – 4 dny



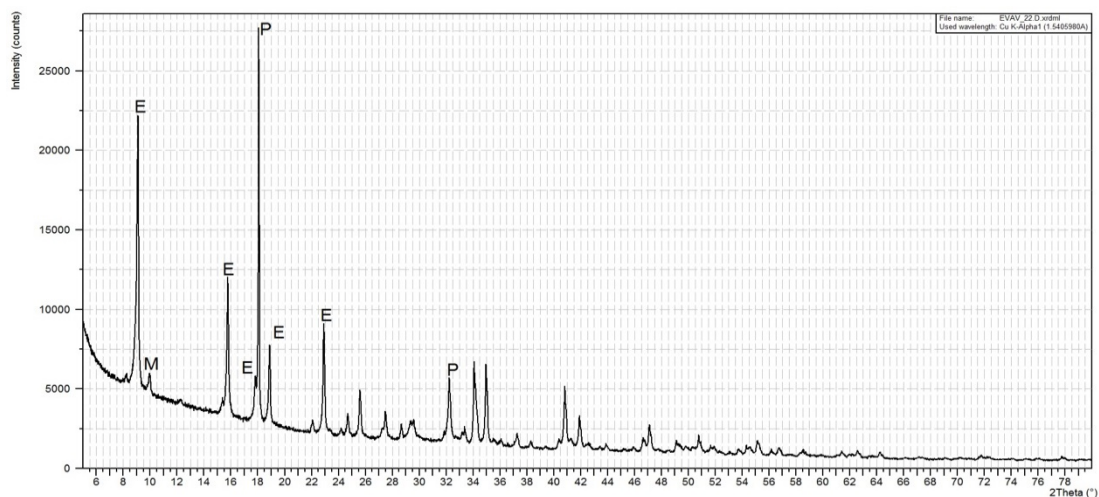
EVAV – 7 dnů



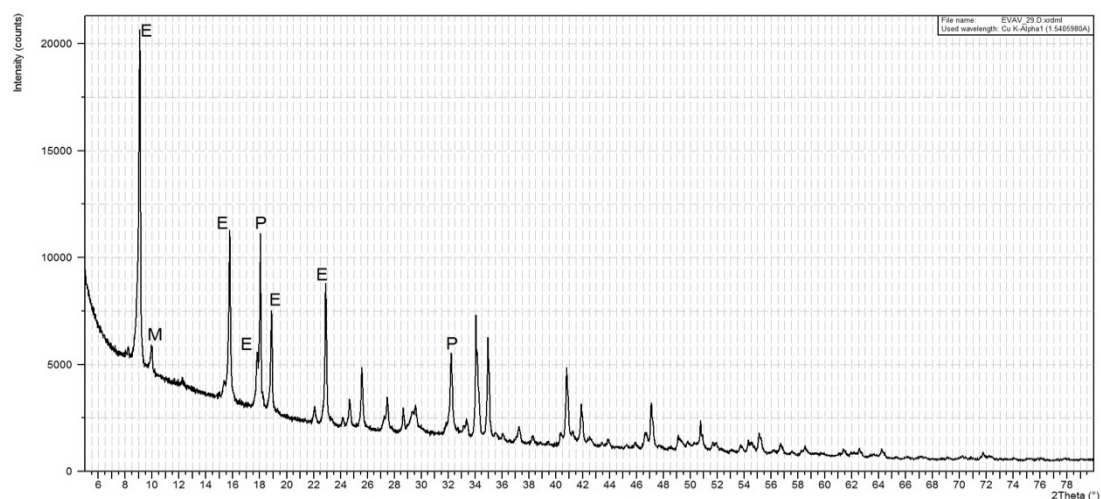
EVAV – 15 dnů



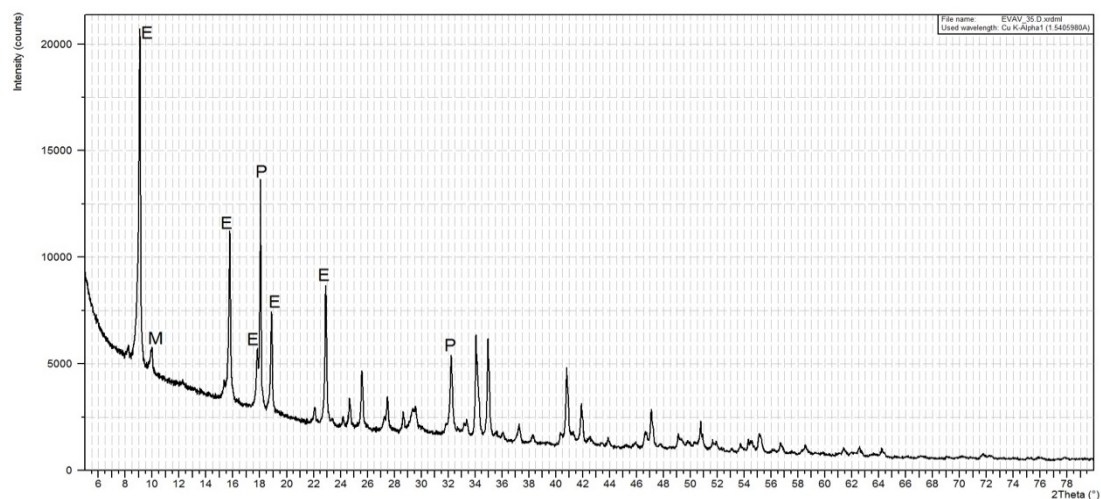
EVAV – 22 dny



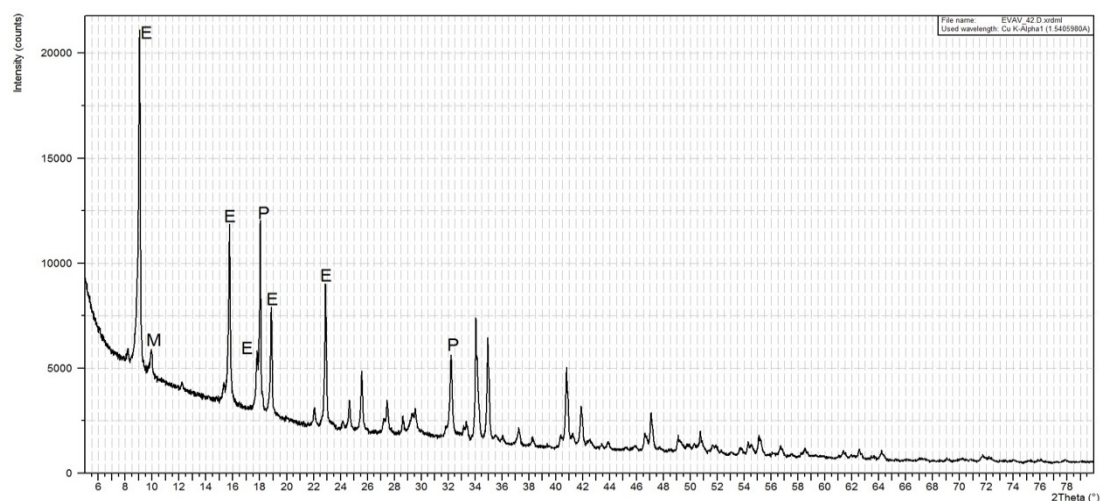
EVAV – 29 dnů



EVAV – 35 dnů



EVAV – 42 dny



Obr. 86–92: Rentegenogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované ve vodním prostředí

Rentgenogramy všech vzorků vykazaly jen nepatrné rozdíly jak z hlediska prostředí uložení, tak i z hlediska doby hydratace. Již po jednom dni hydratace byly ve vzorcích identifikovány dominantní difrakční linie ettringitu. Vedle něj vzorek obsahoval dosud nezhydratovaný alit a jeho hydratací vznikající portlandit. Zatímco se obsah alitu s dobou hydratace snižoval, obsah portlanditu postupně vzrůstal. Nejrychlejší proces hydratace alitu byl většinou zaznamenán u vzorku EVAV, který byl připraven z ettringitu vzniklého hydratací výchozích složek v prostředí nasycené vodní páry a alitu, při uložení tohoto vzorku ve vodě. Z nových hydratačních zplodin vzorky dále obsahovaly nepatrný podíl monosulfátu a prakticky zanedbatelné množství C-A-H fází typu CAH_{10} a C_2AH_8 . Posledním identifikovaným minerálem byl kalcit, jehož nepatrný podíl vzniknul karbonatací portlanditu.

Termická analýza

Pro možnost kvantifikace nových hydratačních produktů byla nejprve uskutečněna termická analýza výchozích vzorků alitu (vzorek ALIT-REF), viz obr. 93, ettringitu vzniklého při uložení v laboratorním prostředí (vzorek EL-REF), viz obr. 94, a ettringitu vzniklého v prostředí nasycené vodní páry (vzorek EV-REF), viz obr. 110.

Z termogramů jednotlivých vzorků byla na čáře DT nejprve určena hluboká endotermní prodleva rozkladu ettringitu a C-S-H fáze typu afwillitu $C_3S_2H_3$ s prvním společným maximem při cca 150 °C a druhým maximem rozkladu ettringitu při teplotě cca 250 °C. Po krátké indiferentní části čára DT pokračovala ostrým endoeffektem rozkladu hydroxidu vápenatého a od cca 600 °C na ni navázala široká difuzní endoterma rozkladu uhličitanu vápenatého.

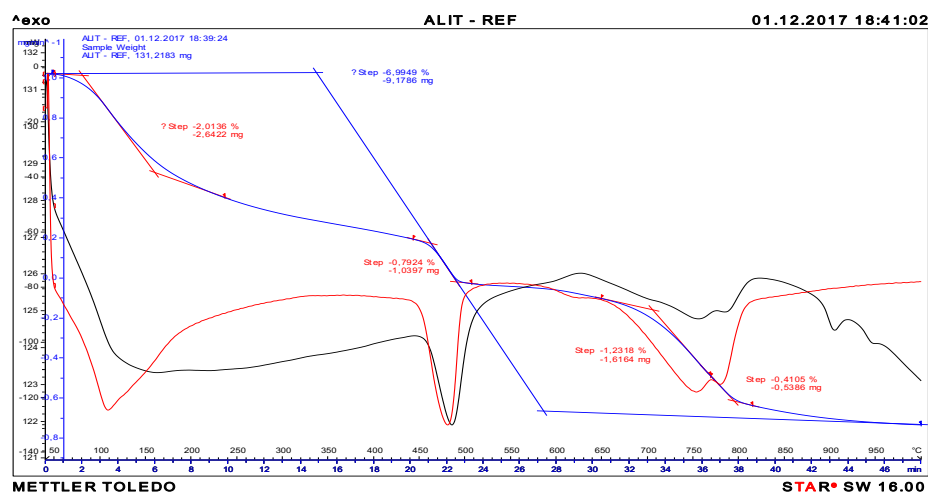
Z čáry termogravimetrické vzorku alitu byla nejprve stanovena ztráta žíháním odpovídající rozkladu hydroxidu vápenatého, která reprezentuje únik hydroxylové vody. Dále byla stanovena ztráta žíháním odpovídající rozkladu uhličitanu vápenatého. Tato představuje únik CO_2 z $CaCO_3$ vzniklého karbonatací hydroxidu vápenatého, a proto byla tato hodnota stechiometricky přepočtena na únik vody z původního hydroxidu vápenatého. Suma těchto dvou hodnot pak představuje dílčí hydrataci alitu atmosférickou vlhkostí. Jelikož ve všech vzorcích

byly ettringit a alit dávkovány v poměru 2 : 1, byla z takto stanovené hodnoty vzata jedna třetina, která byla odečtena od ztráty žíháním hydroxidu vápenatého plus přepočtené ztráty žíháním z uhličitanu vápenatého ve všech vzorcích.

Z čáry termogravimetrické obou vzorků ettringitu, tj. EL-REF a EV-REF byla stanovena ztráta žíháním na uhličitan vápenatý (hydroxid vápenatý již byl zcela zkarbonatován), tato přepočtena na únik vody z původního hydroxidu vápenatého a vzhledem k dávkování ettringitu odečtena ve výši dvou třetin od ztráty žíháním z hydroxidu vápenatého plus přepočtené ztráty žíháním z uhličitanu vápenatého ve všech vzorcích.

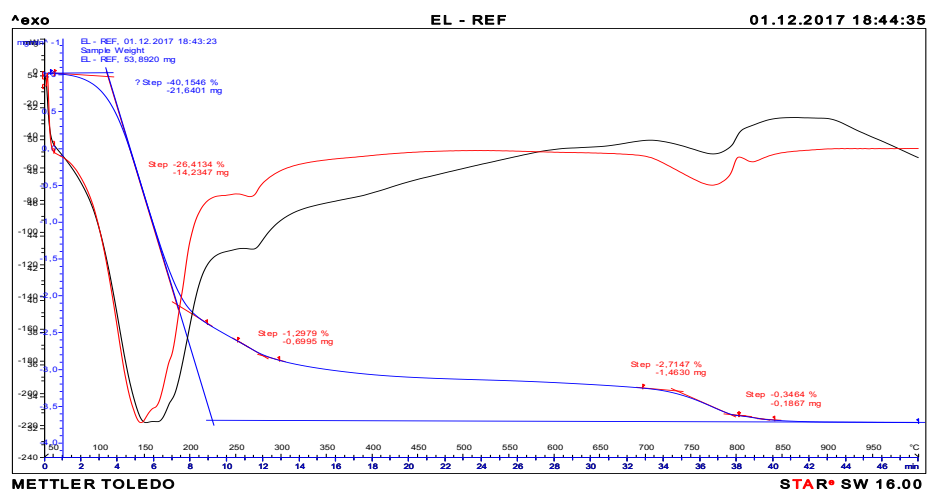
Na základě takto korigovaných výsledků ztrát žíháním jednotlivých vzorků byl v dalším kvantifikován obsah C-S-H vyjádřené reprezentované afwillitem a obsah ettringitu. Z původní ztráty daného vzorku byl dále vypočten obsah hydroxidu a uhličitanu vápenatého, viz tab. č. 4 až 7.

ALIT-REF



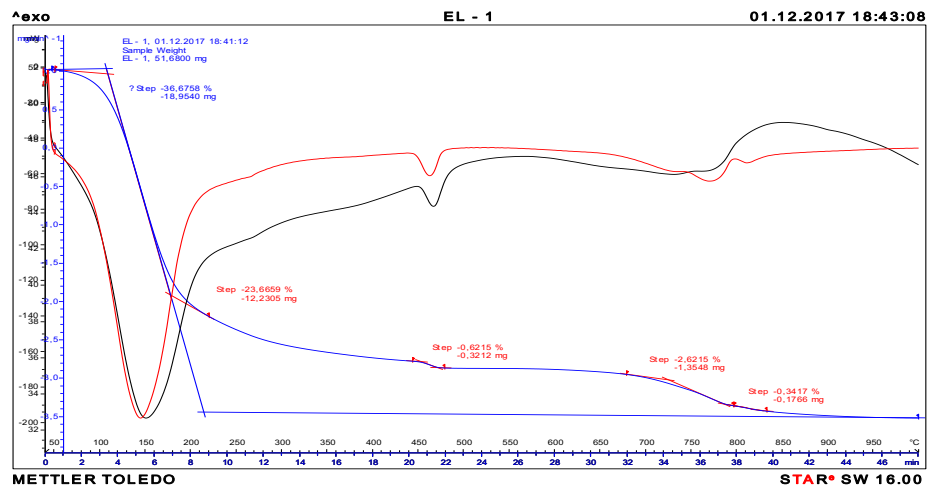
Obr. 93: Termogram alitu

EL-REF

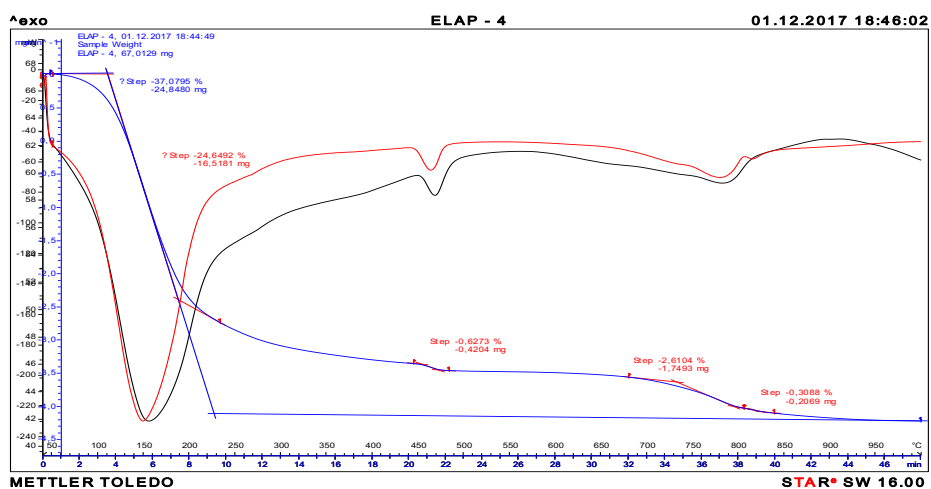


Obr. 94: Termogram ettringitu uloženého v laboratorním prostředí

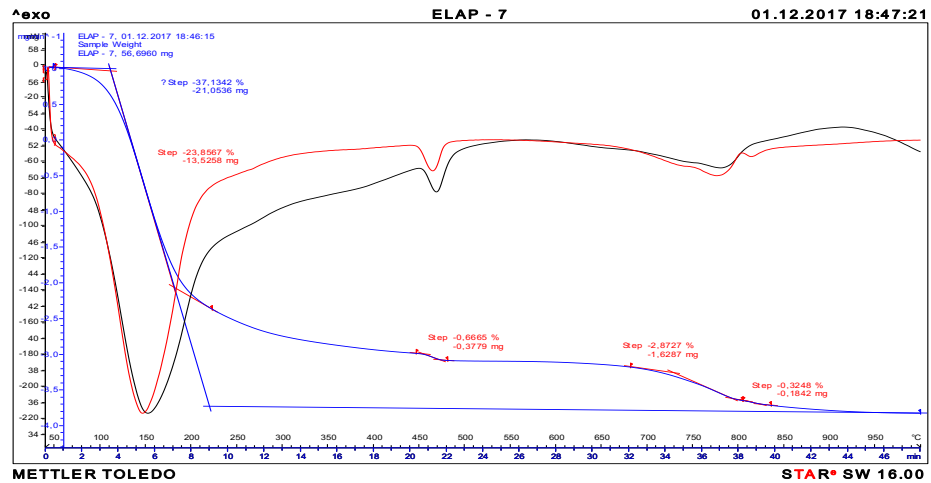
ELA – 1 den



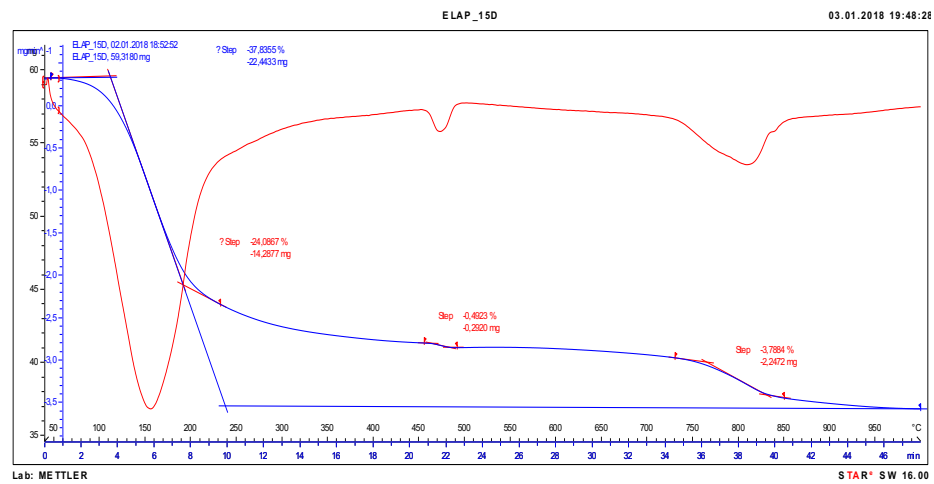
ELAP – 4 dny



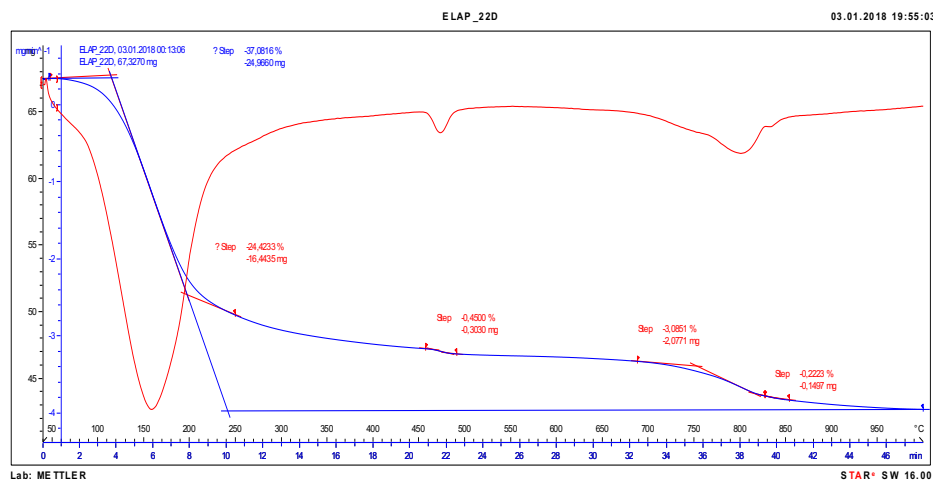
ELAP – 7 dnů



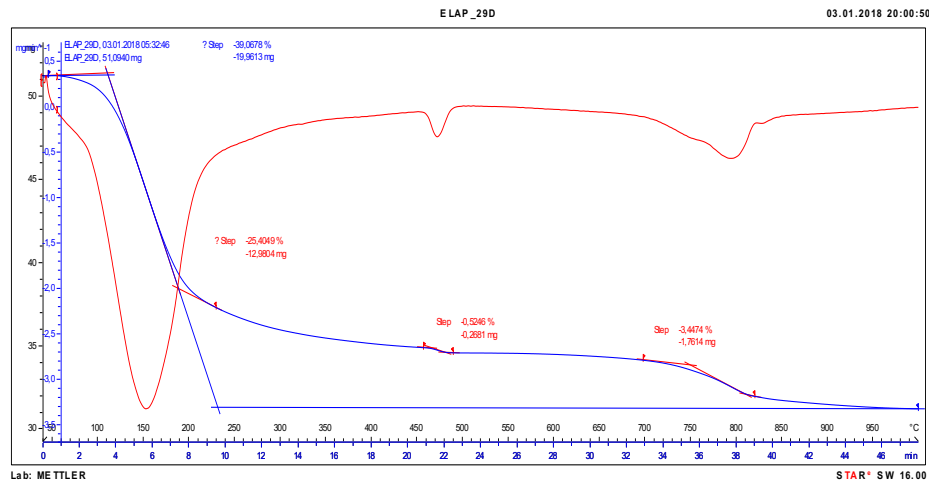
ELAP – 15 dnů



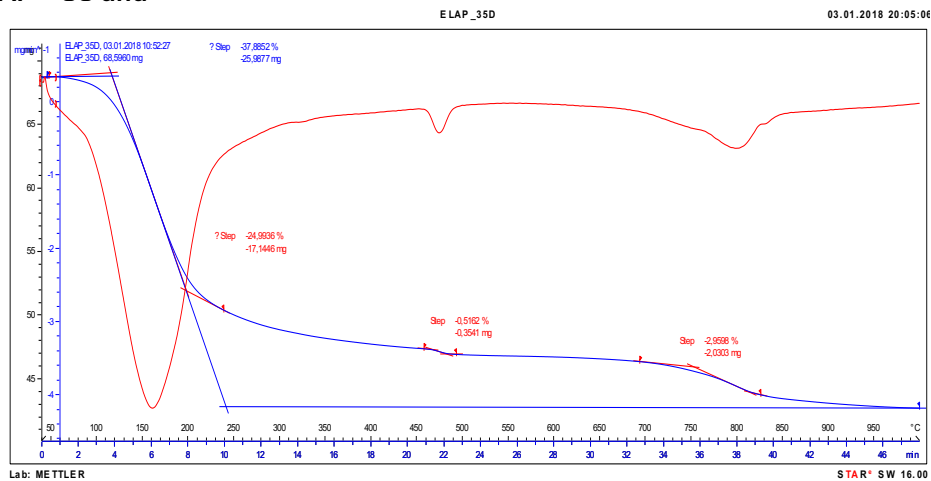
ELAP – 22 dny



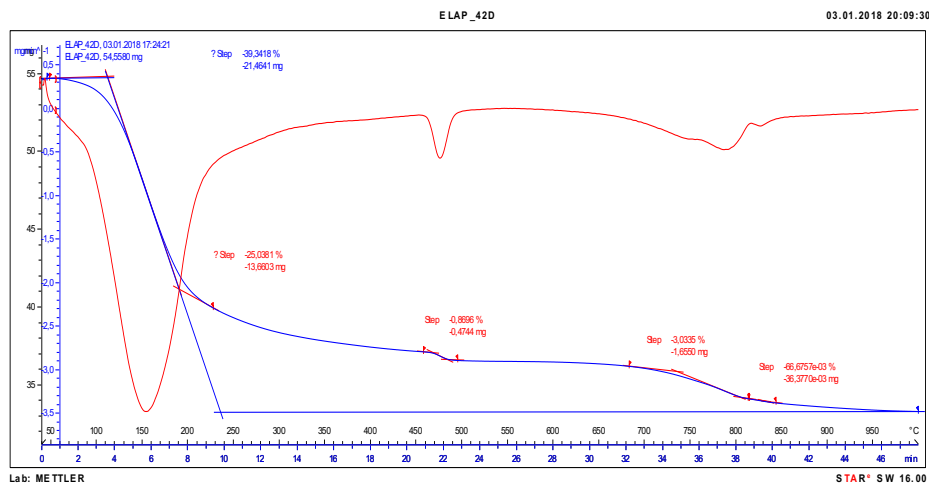
ELAP – 29 dnů



ELAP – 35 dnů

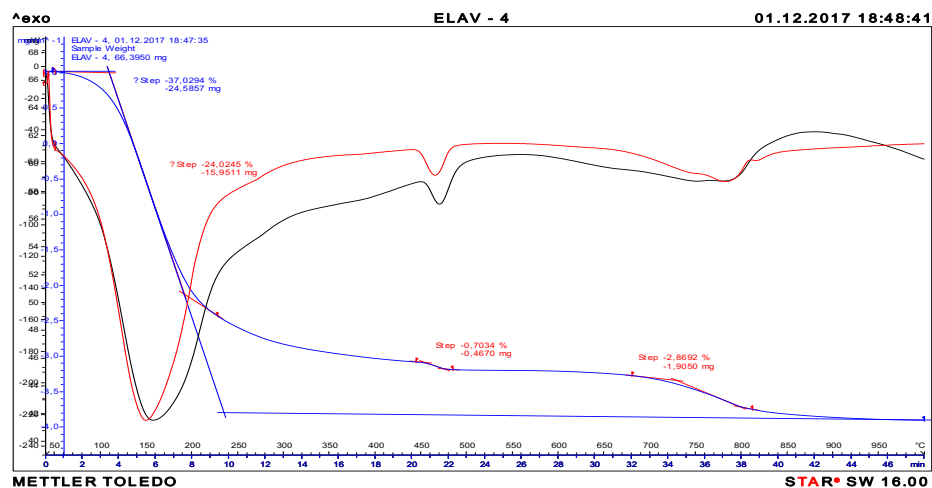


ELAP – 42 dny

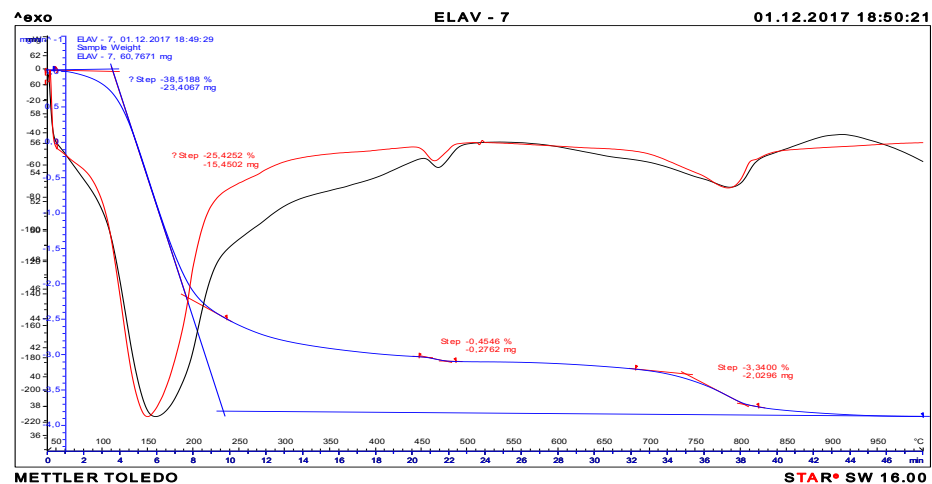


Obr. 95–102: Termogramy soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí-alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry

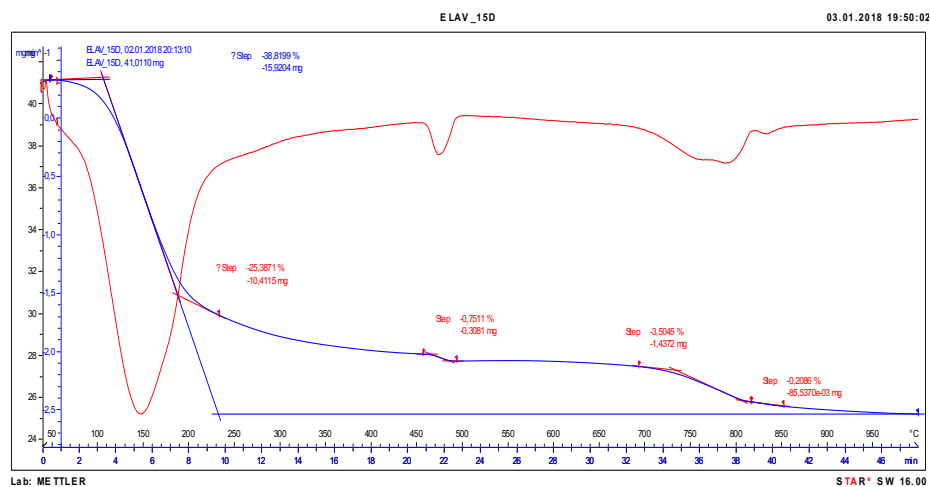
ELAV – 4 dny



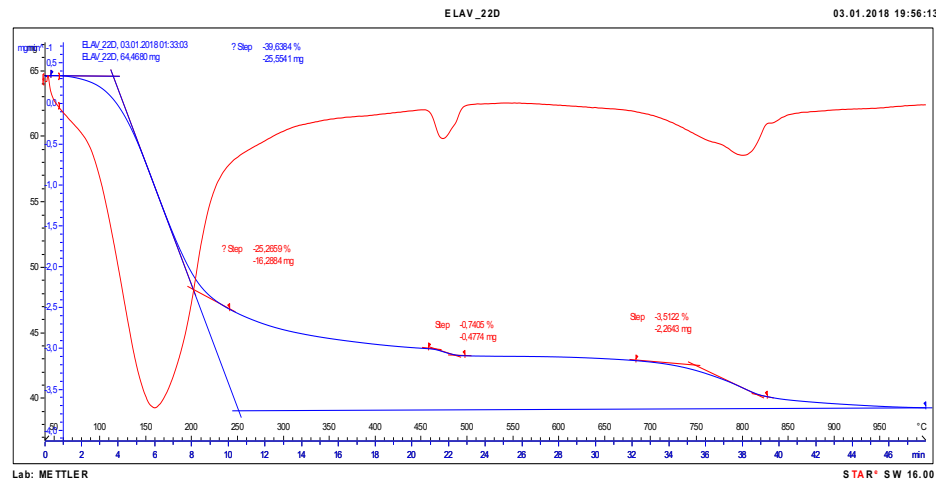
ELAV – 7 dnů



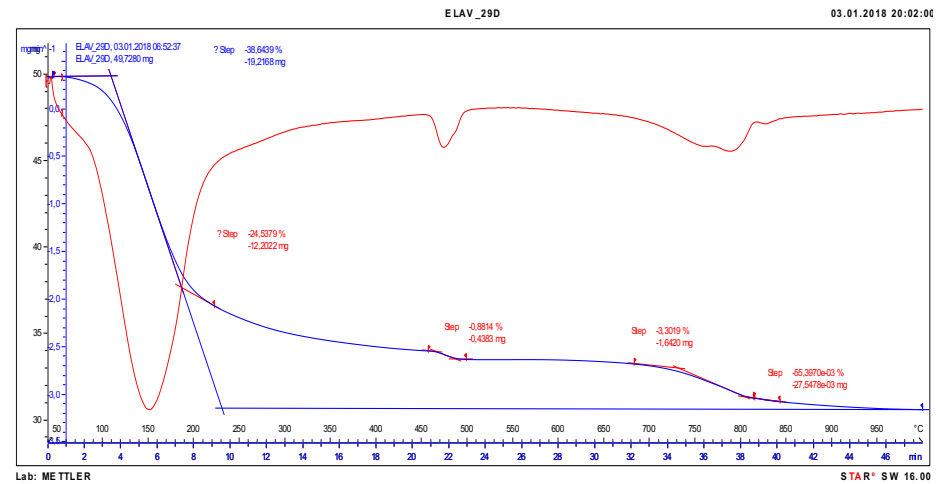
ELAV – 15 dnů



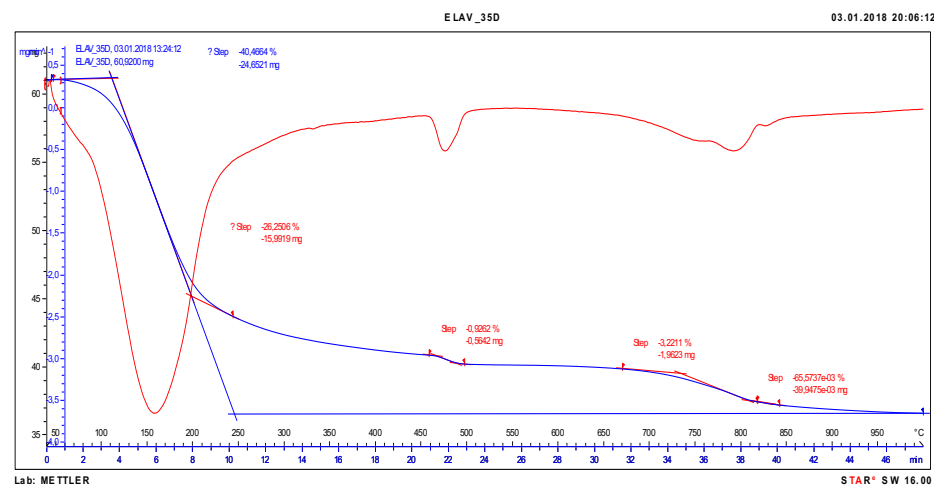
ELAV – 22 dny



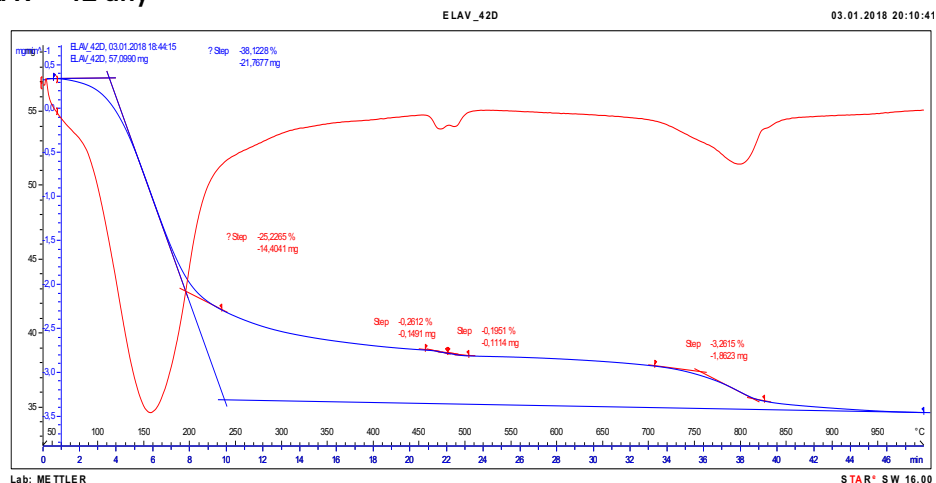
ELAV – 29 dnů



ELAV – 35 dnů

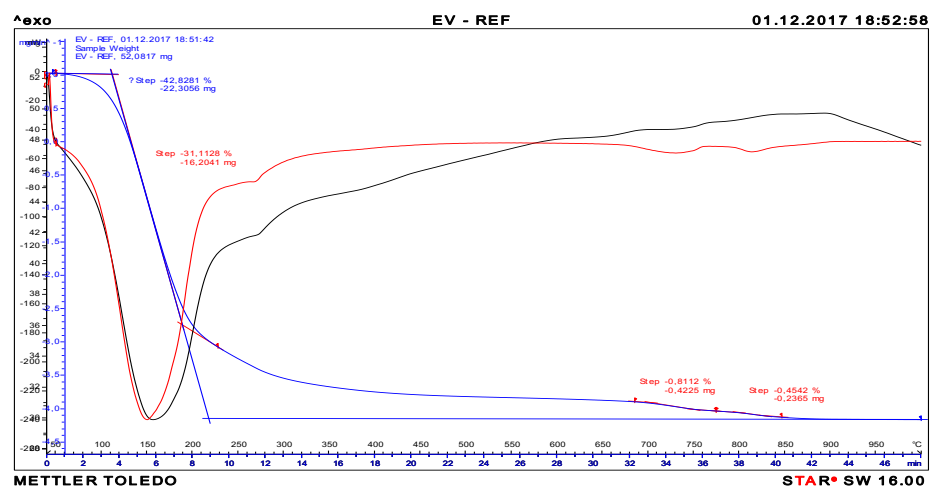


ELAV – 42 dny



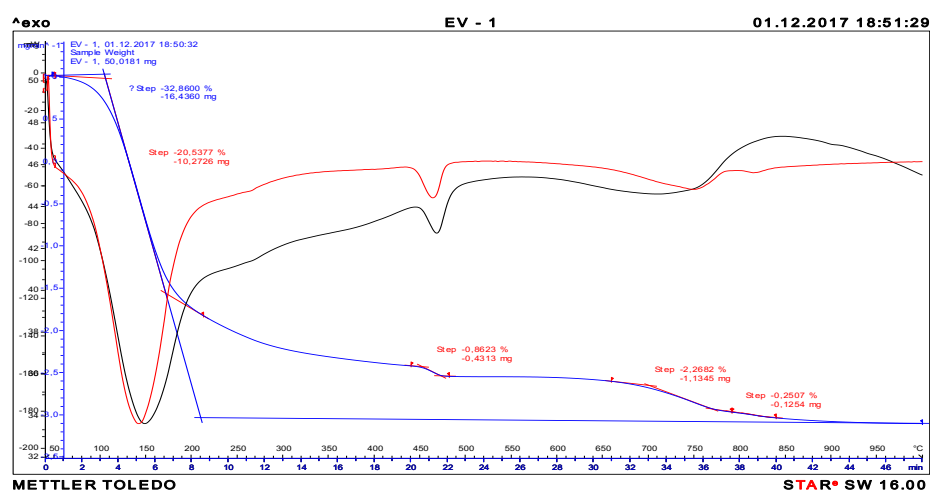
Obr. 103–109: Termogramy soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí–alit hydratované ve vodním prostředí

EV-REF

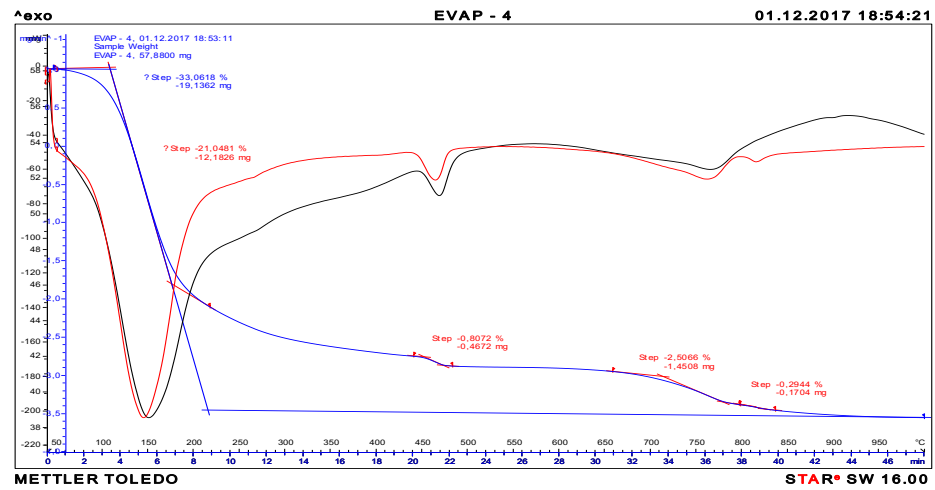


Obr. 110: Termogram ettringitu uloženého v prostředí nasycené vodní páry

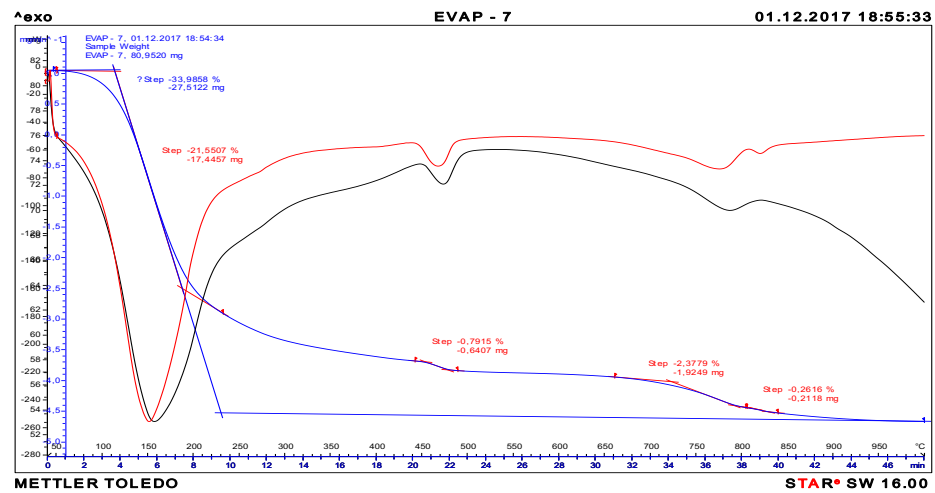
EVA – 1 den



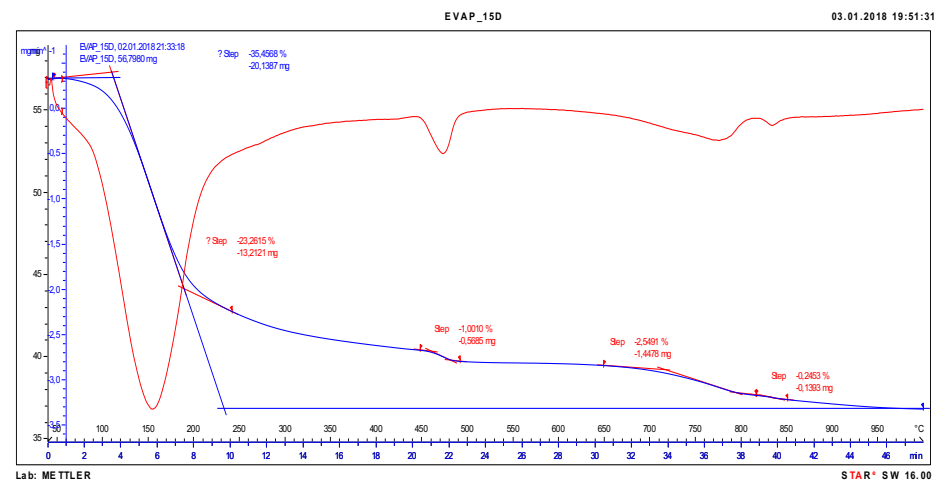
EVAP – 4 dny



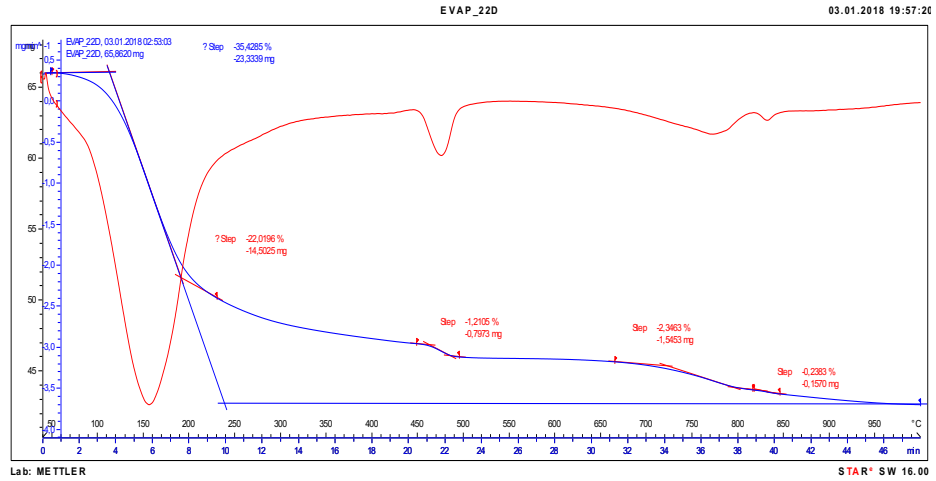
EVAP – 7 dnů



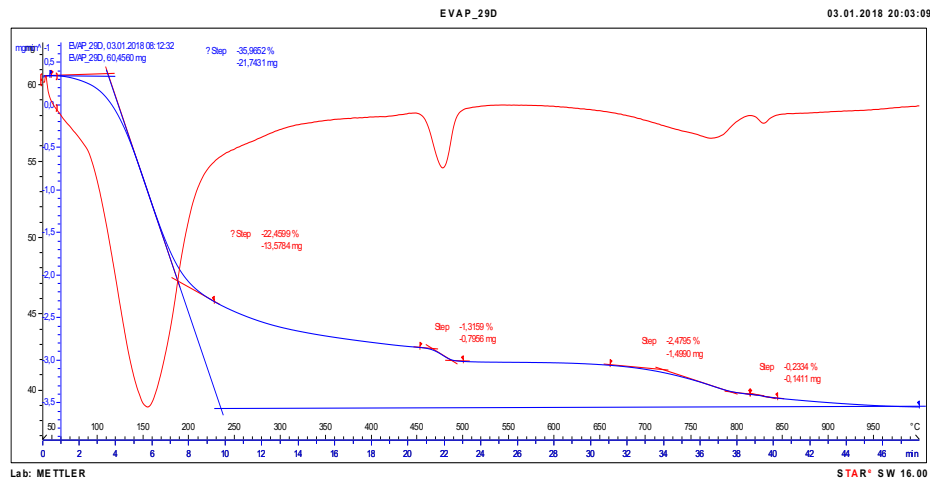
EVAP – 15 dnů



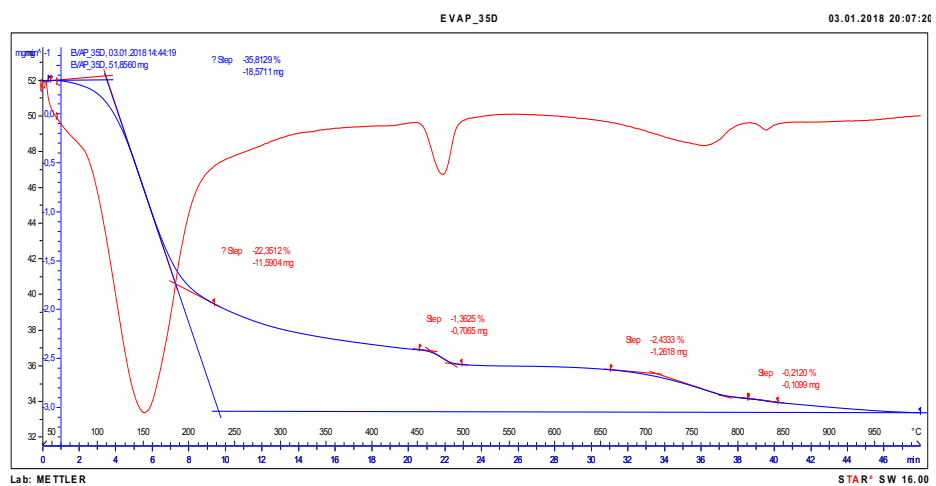
EVAP – 22 dny



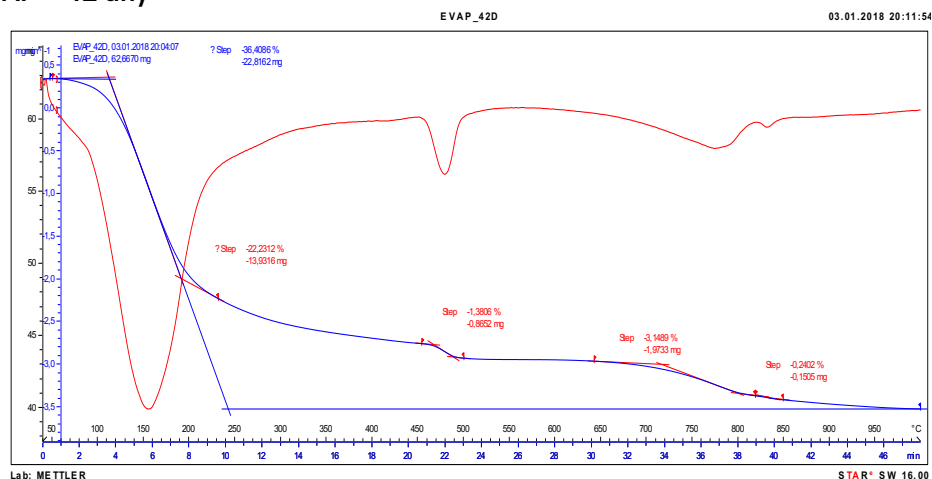
EVAP – 29 dnů



EVAP – 35 dnů

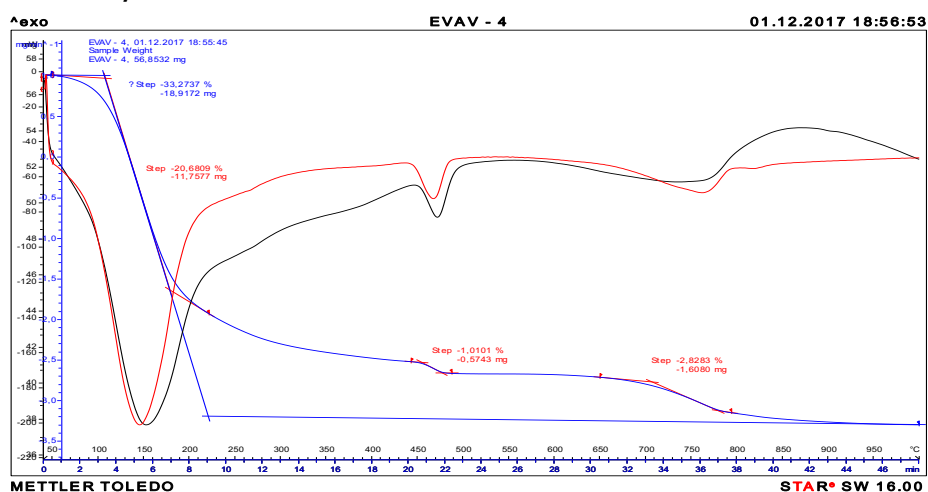


EVAP – 42 dny

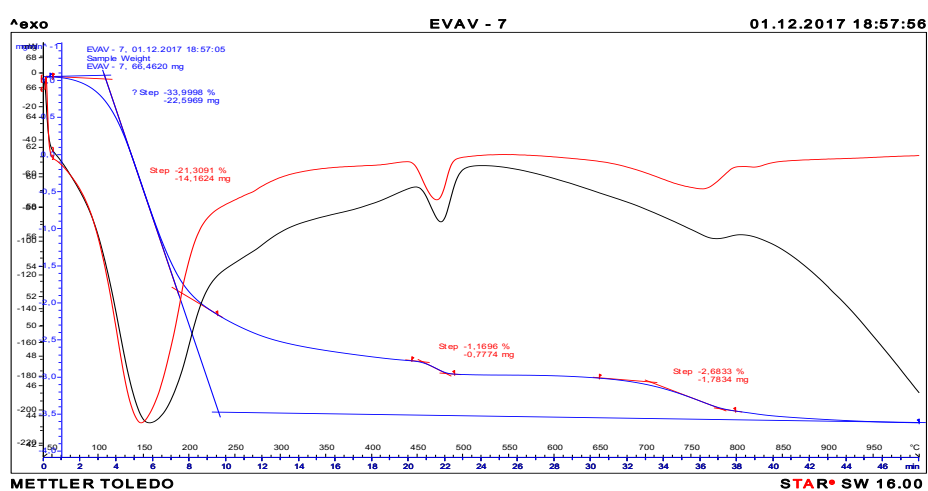


Obr. 111–118: Termogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry

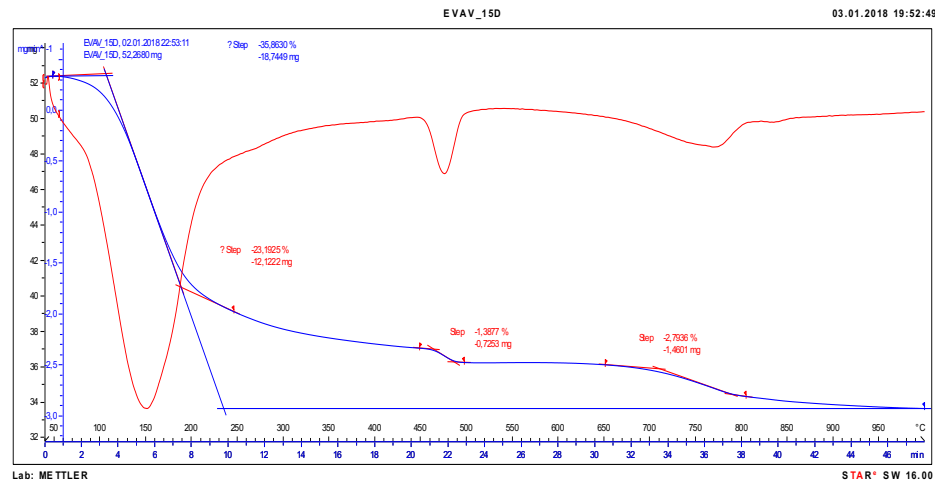
EVAV – 4 dny



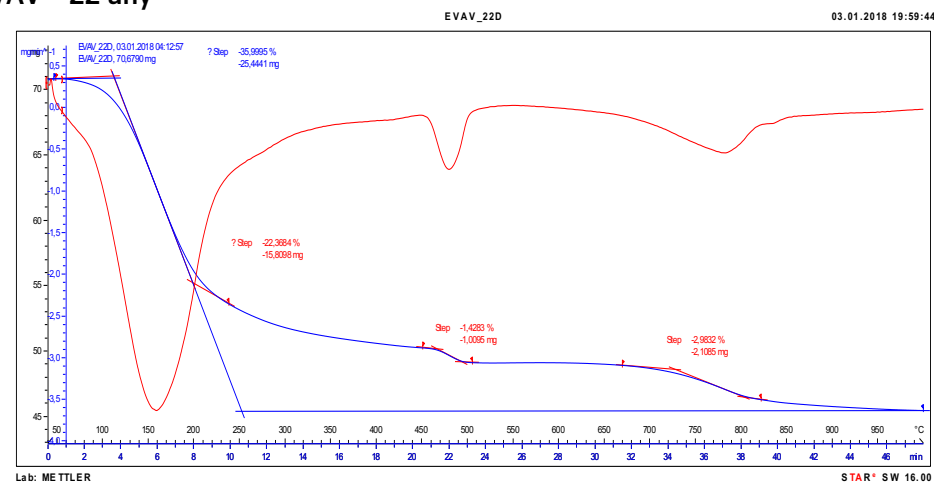
EVAV – 7 dnů



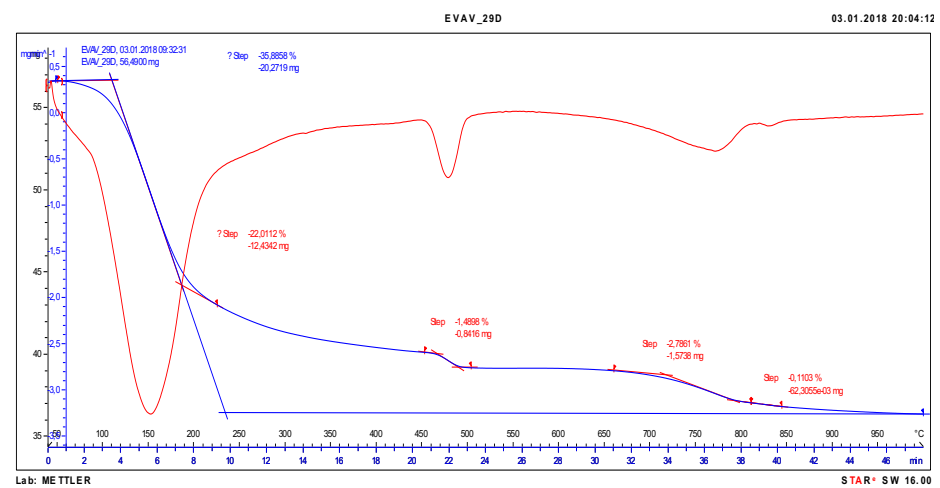
EVAV – 15 dnů



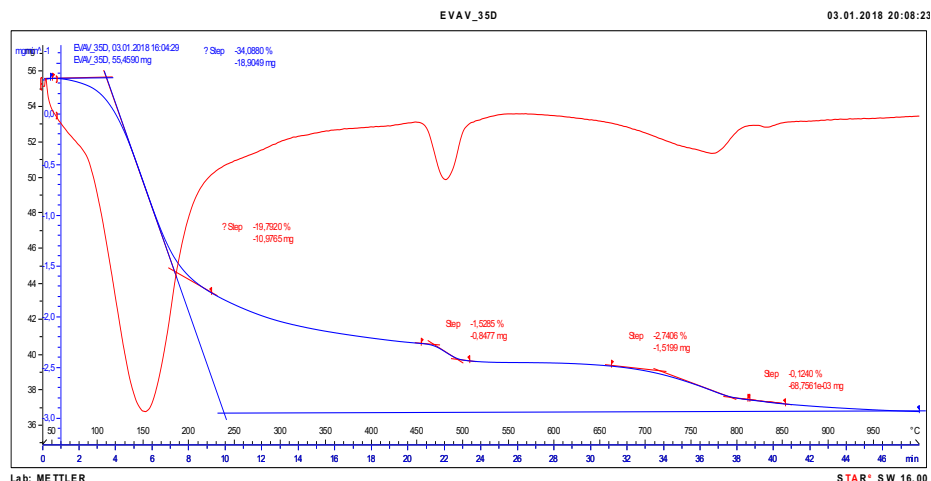
EVAV – 22 dny



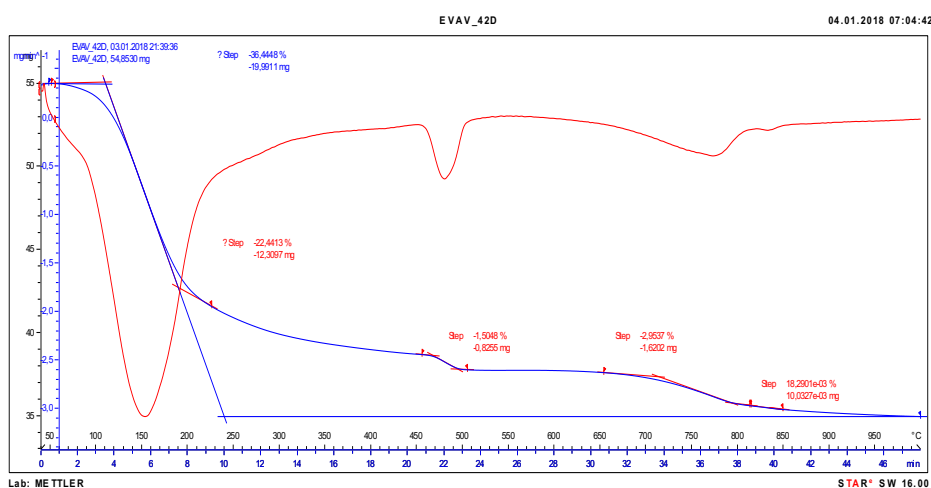
EVAV – 29 dnů



EVAV – 35 dnů



EVAV – 42 dny



Obr. 119–125: Termogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované ve vodním prostředí

Tabulka č. 4: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry

| Označení vzorku | Obsah dané fáze [%] | | | |
|-----------------|---------------------|----------|---------------------|-------------------|
| | Ettringit | Afwillit | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ |
| ELA – 1 den | 50,41 | 3,23 | 2,56 | 6,73 |
| ELAP – 4 dny | 52,58 | 3,16 | 2,58 | 6,63 |
| ELAP – 7 dnů | 50,54 | 4,13 | 2,74 | 7,27 |
| ELAP – 15 dnů | 50,89 | 4,56 | 2,02 | 8,61 |
| ELAP – 22 dny | 52,13 | 3,04 | 1,85 | 7,52 |
| ELAP – 29 dnů | 53,98 | 3,88 | 2,16 | 7,83 |
| ELAP – 35 dnů | 53,53 | 2,56 | 2,12 | 6,73 |
| ELAP – 42 dny | 52,73 | 5,16 | 3,57 | 7,05 |

Tabulka č. 5: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí–alit hydratované ve vodním prostředí

| Označení vzorku | Obsah dané fáze [%] | | | |
|-----------------|---------------------|----------|---------------------|-------------------|
| | Ettringit | Afwillit | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ |
| ELA – 1 den | 50,41 | 3,23 | 2,56 | 6,73 |
| ELAV – 4 dny | 51,09 | 3,51 | 2,89 | 6,52 |
| ELAV – 7 dnů | 54,27 | 3,15 | 1,87 | 7,59 |
| ELAV – 15 dnů | 53,21 | 6,00 | 3,09 | 8,44 |
| ELAV – 22 dny | 53,14 | 5,41 | 3,04 | 7,98 |
| ELAV – 29 dnů | 51,39 | 5,90 | 3,62 | 7,63 |
| ELAV – 35 dnů | 55,09 | 6,00 | 3,81 | 7,47 |
| ELAV – 42 dny | 56,64 | 5,02 | 1,88 | 7,41 |

Tabulka č. 6: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry

| Označení vzorku | Obsah dané fáze [%] | | | |
|-----------------|---------------------|----------|---------------------|-------------------|
| | Ettringit | Afwillit | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ |
| EVA – 1 den | 42,41 | 6,71 | 3,54 | 5,72 |
| EVAP – 4 dny | 43,38 | 7,09 | 3,32 | 6,36 |
| EVAP – 7 dnů | 44,65 | 6,57 | 3,25 | 6,00 |
| EVAP – 15 dnů | 47,79 | 8,30 | 4,12 | 6,35 |
| EVAP – 22 dny | 44,82 | 9,09 | 4,98 | 5,87 |
| EVAP – 29 dnů | 45,42 | 10,08 | 5,51 | 6,16 |
| EVAP – 35 dnů | 45,15 | 10,21 | 5,60 | 6,01 |
| EVAP – 42 dny | 44,19 | 12,25 | 5,37 | 7,70 |

Tabulka č. 7: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované ve vodním prostředí

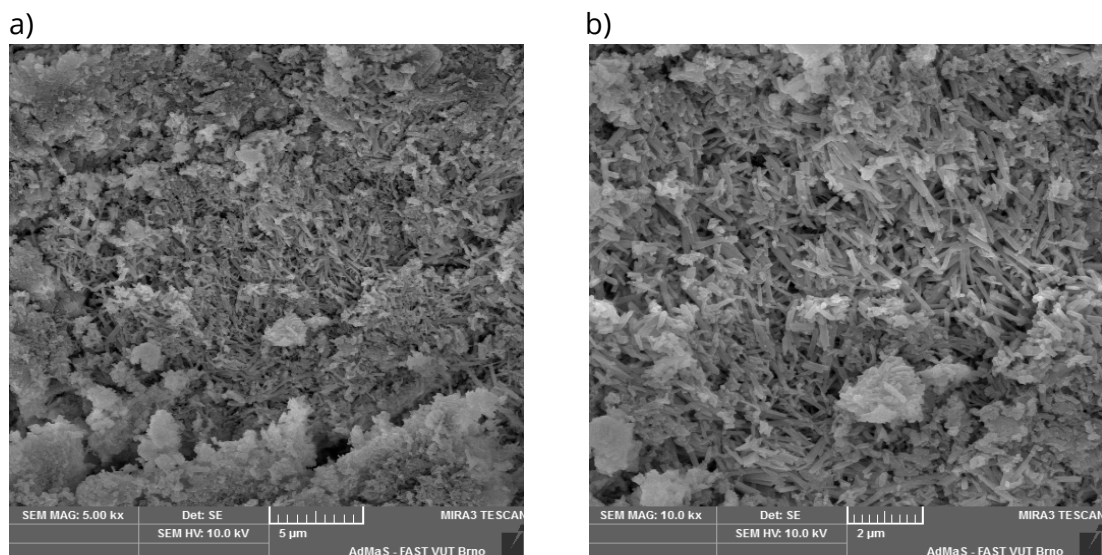
| Označení vzorku | Obsah dané fáze [%] | | | |
|-----------------|---------------------|----------|---------------------|-------------------|
| | Ettringit | Afwillit | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ |
| EVA – 1 den | 42,41 | 6,71 | 3,54 | 5,72 |
| EVAV – 4 dny | 42,12 | 8,45 | 4,15 | 6,43 |
| EVAV – 7 dnů | 43,27 | 9,08 | 4,81 | 6,10 |
| EVAV – 15 dnů | 46,80 | 10,75 | 5,70 | 6,35 |
| EVAV – 22 dny | 44,74 | 11,50 | 5,87 | 6,78 |
| EVAV – 28 dnů | 43,91 | 11,66 | 6,12 | 6,58 |
| EVAV – 35 dnů | 39,02 | 11,83 | 6,28 | 6,51 |
| EVAV – 42 dny | 44,74 | 11,95 | 6,19 | 6,75 |

Kvantifikace obsahu jednotlivých fází potvrdila závěry RTG-difrakční analýzy. S dobou uložení se obsah ettringitu mění jen nezřetelně, nejspíše nepatrně vzrůstá. Současně s dobou uložení postupuje hydratace alitu, která nejvyšší rychlostí probíhá u vzorku označeného EVAV, tj. vzorku na bázi ettringitu původně

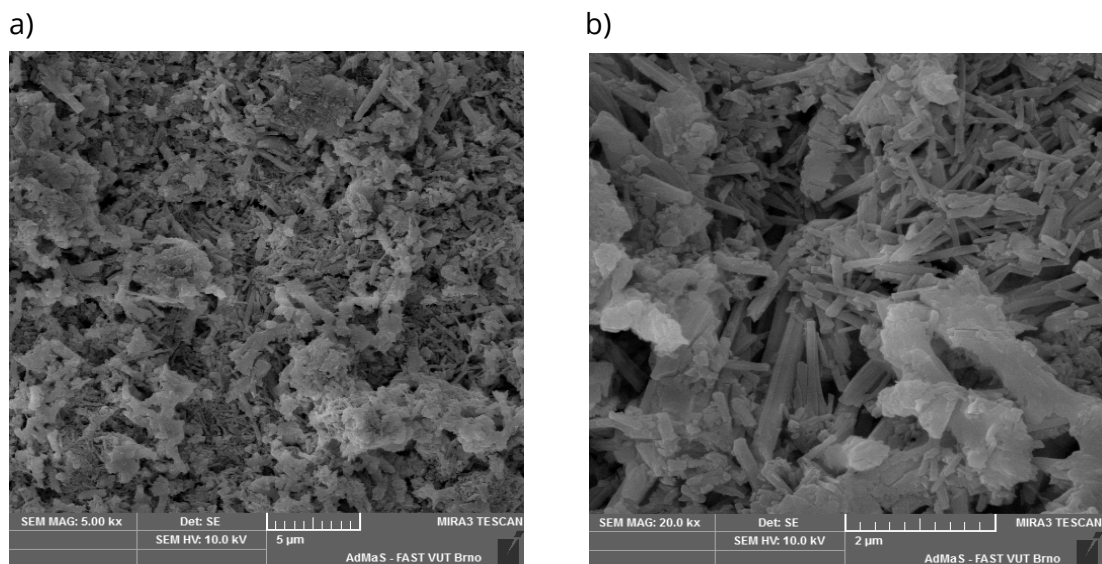
uloženého v prostředí nasycené vodní páry a dále v soustavě s alitem exponovaného ve vodním prostředí.

Elektronová mikroskopie

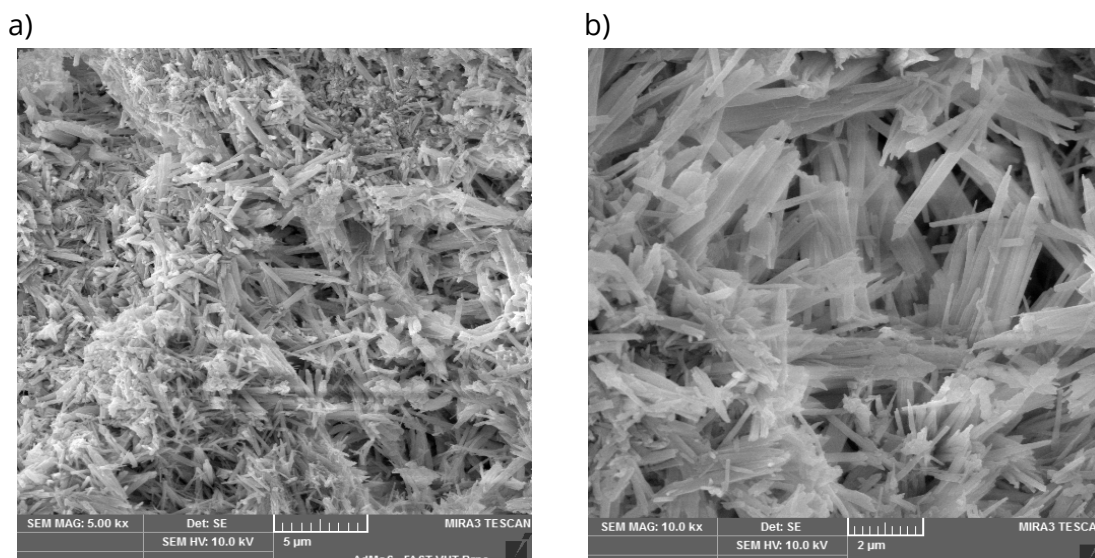
Snímky mikrostruktury jednotlivých vzorků, pořízené elektronovou mikroskopií, jsou uvedeny na obr. 126 až 129.



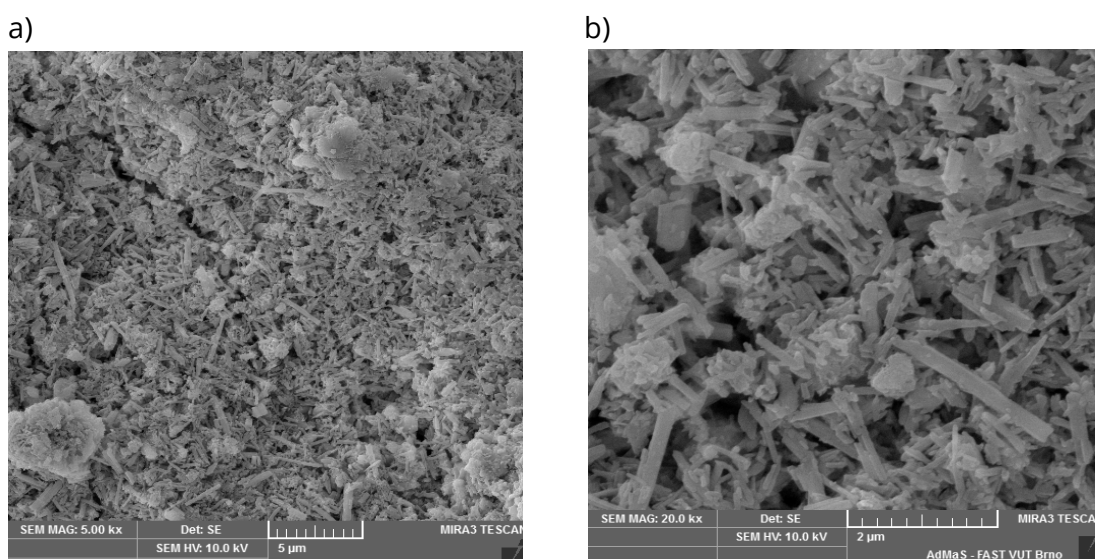
Obr. 126: vzorek ELAP, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 10×



Obr. 127: vzorek ELAV, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 20×



Obr. 128: vzorek EVAP, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 10×



Obr. 129: vzorek EVAV, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 20×

V celkovém pohledu při zvětšení 5× je na všech snímcích zřejmá mikrostruktura tvořená hustou sítí prizmatických krystalů ettringitu v prostředí krystalicky nevyvinutého C-S-H gelu. Jehlicovité až tyčinkovité krystaly ettringitu i amorfní C-S-H gel jsou zvláště dobře patrné v detailu při zvětšení 10 až 20×. Co se týče rozdílů mezi jednotlivými vzorky, jsou tyto prakticky zanedbatelné. Pouze mikrostruktura vzorku ELAP, tj. soustava ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí a alitu, následně uložená v prostředí vodní páry, se jeví zřejmě z nedostatku vody více jemnozrnnější než vzorky ostatní.

DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- v první části experimentálních prací byla dlouhodobě sledována termodynamická stabilita ettringitu vzniklého hydratací yeelimitu v soustavě s alitem při uložení v laboratorním prostředí za teploty 5 °C a 40 °C a dále v prostředí nasycené vodní páry za stejných teplot
- z fázového složení vzorků, vyhodnoceného na základě RTG-difrakční analýzy a termické analýzy, vyplynulo, že ettringit vzniklý hydratací yeelimitu v soustavě s alitem není ani v jednom ze zkoušených prostředí uložení dostatečně stabilní. Primárně je tato skutečnost dána tím, že stechiometrie yeelimitu se významně liší od stechiometrie ettringitu, a to především nedostatkem síranových iontů. Z tohoto důvodu, ale i z důvodu vnějších podmínek uložení, ettringit, který se vyznačuje výbornou nukleační i krystalizační schopností, v dané soustavě sice rychle vzniká, ale s postupem času se začíná transformovat do jiných fází
- při uložení v laboratorním prostředí se vlivem vysychání počíná nedostávat hydrátové vody, a vysoce vodnatý krystalický ettringit se tak velmi pozvolna transformuje do amorfnní podoby metaettringitu. Tento jev je nenápadný, projevuje se až při dlouhodobém uložení, taktéž jej podporuje zvýšená teplota prostředí
- podstatně méně stabilní je ettringit v prostředí nasycené vodní páry, které umožňuje intenzivní rozkladnou reakci yeelimitu. Při nedostatku síranových iontů se pak v tomto prostředí ettringit transformuje do monosulfátu, uvedený proces je navíc podporován zvýšenou teplotou
- během celého dlouhodobého sledování reakčních procesů v soustavě hydratovaného yeelimitu s alitem nebyla identifikována transformace vzniklého ettringitu do thaumasitu. Nadbytečné hlinitanové ionty, uvolněné rozkladem yeelimitu, zreagovaly s vápenatými ionty primárně na C-A-H fázi typu C_4AH_{13} , která se vlivem vzdušného CO_2 zčásti transformovala do karbonátového komplexu. Vedle uvedeného jevu byla

za zvýšené teploty pozorována tvorba menších podílů gehlenitoktahydrátu, vzniklého reakcí mezi hlinitanovými ionty a hydratovaným alitem

- druhá část experimentálních prací byla zaměřena na založení expozice pro sledování termodynamické stability ettringitu na bázi síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého v soustavě s alitem. Důvodem pro tento krok byla skutečnost, že adiční příprava ettringitu ze síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého umožňuje přesně dodržet požadovanou stechiometrii této fáze. U takto vzniklého, prakticky čistého ettringitu, je pak možno studovat jeho termodynamickou stabilitu bez ohledu na procesy, vyvolané nestechiometrickým složením soustavy, jako je tomu např. u hydratovaného yeelimitu
- expozice adičně připraveného ettringitu v soustavě s alitem byla založena ve dvou prostředích, která usnadňují potenciálně probíhající reakce, a to v prostředí nasycené vodní páry a přímo ve vodním prostředí. Z téhož důvodu byly vzorky exponovány za teploty 5 °C, která se jeví pro potenciální transformaci ettringitu do thaumasitu jako optimální
- s ohledem na to, že v již v předešlých etapách výzkumu byla potvrzena velice nízká nukleační i krystalizační rychlost tvorby thaumasitu, dalo se a priori předpokládat, že tento minerál nebude vznikat v rámci omezených časových možností uskutečněného experimentu. Provedeným sledováním fázového složení jednotlivých vzorků bylo proto zatím pouze prokázáno, že vedle ettringitu a do různého stupně hydratujícího alitu vzorky neobsahují prakticky žádné další fáze, které by mohly experiment nadále ovlivňovat.

ZÁVĚR

V souladu se zadáním byla v první části diplomové práce studována problematika termodynamické stability ettringitu vzniklého hydratací yeelimtového slínku v soustavě s alitem jako zdrojem křemičitých iontů. Uvedená soustava byla dlouhodobě exponována ve zvolených teplotních a vlhkostních prostředích, ze kterých byly postupně odebírány vzorky ke sledování změn fázového složení. Bylo prokázáno, že ettringit, zpočátku přítomný v takto definované soustavě, je ve všech zvolených prostředích více či méně nestabilní, a postupně přechází na metaettringit v laboratorním prostředí či monosulfát v prostředí nasycené vodní páry. Vedle něj pak hydratací původních složek vznikají dle způsobu uložení co do kvantity různé podíly doprovodných fází, konkrétně C-A-H fází, karbonátového komplexu a gehlenithydrátu. Tvorba thaumasitu v této soustavě nebyla při žádném způsobu expozice prokázána.

Ve druhé části experimentálních prací byla založena expozice soustavy ettringitu s alitem, pro kterou byl ettringit připraven adicí síranu hlinitého a hydroxidu vápenatého. Od změněné přípravy ettringitu se očekává, že umožní sledování termodynamické stability ettringitu v soustavě s alitem bez negativního ovlivnění doprovodnými složkami. Vzhledem k obecně popsánému velice pozvolnému procesu tvorby thaumasitu nebylo předpokládáno, ani sledováním fázového složení potvrzeno, že během krátké doby expozice dojde ke zmíněné transformaci. Z tohoto důvodu bude založená expozice sloužit pro dlouhodobé sledování fázového složení v budoucích etapách výzkumu.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ČSN EN 197-1 ed. 2. *Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*
- [2] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: ČKAIT, 2009, 344 s. ISBN 978-80-87093-75-7
- [3] VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. 2. Vyd. Praha, SNTL, 1982, 250 s.
- [4] FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Maltoviny II*, FAST, VUT, Brno, 2016
- [5] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. ISBN 80-86769-39-9
- [6] SVOBODA, L. a KOL. *Stavební hmoty*. 1. vyd. Jaga group, Bratislava, 2004. ISBN 80-8076-007-1
- [7] PYTLÍK, P. *Technologie betonu*. 2. vyd. VUTIUM, 2000, ISBN 80-214-1647-5
- [8] WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, roč. 39, č. 11 [cit. 2017-11-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>
- [9] RAMACHANDRAR, V. S., BEAUDOIN, J. J. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*. 2001, USA. ISBN 0-8155-1437-9
- [10] PAVLÍK, A., DOLEŽEL, J., FIEDLER, K. *Technologie betonu*. Praha, SNTL, 1973
- [11] BAQUERIZO, LUIS. G., MATSCHEI, T., SCRIVENER, KAREN L., SAEIDPOUR, M., WADSÖ, L. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research* [online]. 2015, roč. 73 [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615000538>
- [12] Bc. Miroslav Skřeček *Syntetická příprava thaumasitu*. Brno, 2015, 126 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [13] CLARK, B. A., BROWN, P. W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds Part II. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, roč. 30, č. 2 [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699002343>
- [14] TAYLOR, H. F. W., *Cement Chemistry*. 2. vyd. London: Thomas Telford [online]. 1997, [cit. 2017-11-15]. ISBN 0-7277-2592-0. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=1BOETwi7mMC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [15] HALL, C., BARNES, P., BILLIMORE, A. D., JUPE, A. C., TURRILLAS, X. Thermal decomposition of ettringite $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* [online]. 1996, roč. 92, č. 12 [cit. 2017-11-17]. Dostupné z:

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1996/ft/ft9969202125#!divAbstract>

[16] POPOVICS, S. *Concrete Materials Properties, Specifications and Testing*. Noyes Publications, USA, 1992. ISBN: 0-8155-1308-9

[17] SIEDEL, H., HEMPEL, S., HEMPEL, R. Secondary ettringite formation in heat treated portland cement concrete: Influence of different w/c ratios and heat treatment temperatures. *Cement and Concrete Research* [online]. 1993, roč. 23, č. 2 [cit. 2017-11-17]. Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469390110U>

[18] Ettringite Formation and the Performance of Concrete, In: Portland Cement Association. *Concrete Information* [online]. 2001, [cit. 2017-11-17]. Dostupné : <https://pdfs.semanticscholar.org/c230/c26eaa591ed43198868c39a706fafa772122.pdf>

[19] PERKINS, R. B., PALMER, C. D. Solubility of ettringite $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ at 5–75 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 1981, roč. 11 [cit. 2017-11-17] Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799000782>

[20] Bc. Jana Mokrá *Ověření termodynamické stability ettringitu*. Brno, 2016. 121 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

[21] BARTOS, P. *Fresh Concrete Properties and Tests*. Nizozemí, 1992. ISBN 0-444-88141-7

[22] BAJZA, A., ROUSEKOVÁ, I. *Technológia betonu*. Java group. Bratislava, 2006. ISBN 80-8076-032-2

[23] BAUR, I., JOHNSON, C. A. The solubility of selenate-Aft ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSeO}_4 \cdot 37.5\text{H}_2\text{O}$) and selenate-AFm ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, roč. 33, č. 11 [cit. 2017-11-18]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603001510>

[24] Lenka Hučínová *Chování ettringitu v různých vlhkostních prostředích při zvýšené teplotě*. Brno, 2016. 76 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

[25] POURCHEZ, J., VALDIVIESO, F., GROSSEAU, P., GUYONNET, R., GUILHOT, B. Kinetic modeling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, roč. 36, č. 11 [cit. 2017-11-10]. Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606001736>

[26] BAQUERIZO, LUIS. G., MATSCHEI, T., SCRIVENER, KAREN L. Impact of water activity on the stability of ettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2016, roč. 79 [cit. 2017-11-10]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001970>

[27] SANTHANAM, M., COHEN, M. D., OLEK, J. Sulfate attack research – whither now? *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 6 [cit. 2016-04-13].

Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005105>

[28] SHIMADA, Y., YOUNG, J. F. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 12 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001632>

[29] ZHOU, Q., GLASSER, F. P. Thermal stability and decomposition mechanism of ettringite at <120 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 9 [cit. 2017-12-12]. Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005580>

[30] TAYLOR, H. F. W., FAMY, C., SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 9 [cit. 2017-12-11].

Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601004665>

[31] ZHOU, Q., LACHOWSKI, E. E., GLASSER, F. P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 4 [cit. 2017-12-12]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603003788>

[32] CEESAY, J. The influence of exposure conditions on delayed ettringite formation in mortar specimens. [online]. 2004 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://drum.lib.umd.edu/handle/1903/1531>

[33] Bc. Matěj Hrdina *Ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu*. Brno, 2014, 104 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

[34] David Vlachovský *Syntetická příprava a vlastnosti ettringitu*. Brno, 2017, 52 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

[35] GAZE, M. E., The effects of varying gypsum content on thaumasite formation in a cement:lime:sand mortar at 5 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 1997, roč. 27, č. 2 [cit. 2017-08-13]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884696002037>

[36] Thaumasite Mineral Data. *Webmineral* [online]. [cit. 2017-08-13]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Thaumasite.shtml#.WamgCsby-U>

[37] Gemdat. Thaumasite [online]. [cit. 2017-08-13]. Dostupné z: <https://www.gemdat.org/gem-3933.html>

[38] University of Sheffield, Department of Engineering Materials and Centre for

- Cement and Concrete. The Mechanism of Thaumasite Formation [online]. [cit. 2017-12-11] Dostupné z:
https://www.sheffield.ac.uk/polopoly_fs/1.142962!/file/04.pdf
- [39] BLANCO-VARELA, M. T., CARMONA-QUIROGA, P. M., SÁEZ DEL BOSQUE, I. F., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Role of organic admixtures on thaumasite precipitation. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, roč. 42, č. 7 [cit. 2017-08-20]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000737>
- [40] Sulfate attack in concrete and mortar. *Understanding Cement* [online]. [cit. 2017-08-20]. Dostupné z: <http://www.understanding-cement.com/sulfate.html>
- [41] RAHMAN, M. M., BASSUONI, M. T., Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanism, influential factors and mitigation. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, roč. 73 [cit. 2017-08-20]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010502>
- [42] MOKRÁ, J., KULÍSEK, K., GAZDIČ, D., FRIDRICHOVÁ, M. Long-term observation of yeelimite clinker hydration in environment of saturated water vapour. *Procedia Engineering* [online]. 2016, roč. 151 [cit. 2017-08-21]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816317738>
- [43] MOORE, T., P. What's new in the mineral world archive. *The mineralogical Record* [online]. 2006. [cit. 2017-08-20]. Dostupné z:
<http://www.minrec.org/archivedetail.asp?id=43>
- [44] Silvie Klásková *Syntetická příprava a vlastnosti thaumasitu*. Brno, 2017, 87 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [45] The advantages of C.S.A. cement. [online]. [cit. 2017-12-29]. Dostupné z:
<http://caltra.com/wp/wp-content/uploads/2016/11/What-is-CSA-Cement..pdf>
- [46] HARGIS, C. W., TELESCA, A., MONTEIRO, P. J. M. Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, roč. 65, [cit. 2017-12-29]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001380>
- [47] CUESTA, A., ÁLVAREZ-PINAZO, G., SANFÉLIX, S. G., PERAL, I., ARANDA, M. A. G., DE LA TORRE, A. G. Hydration mechanism of two polymorphs of synthetic ye'elimite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, roč. 63, [cit. 2017-12-29]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001161>
- [48] ÁLVAREZ-PINAZO, G., CUESTA, A., GARCÍA-MATÉ, M., SANTACRUZ, I., LOSILLA, E. R., DE LA TORRE, A. G., LEÓN-REINA, L., ARANDA, M. A. G. Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, roč. 42, č. 7 [cit. 2017-12-30]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000713>
- [49] Ternesite. *Mindat* [online]. [cit. 2017-08-15]. Dostupné z:

<https://www.mindat.org/min-7330.html>

[50] Ternesite Mineral Data. *Webmineral* [online]. [cit. 2017-08-15]. Dostupné z:

<http://webmineral.com/data/Ternesite.shtml#.Wa8qLsbyp-U>

[51] MARTINEZ-RAMIREZ, S., BLANCO-VARELA, M. T., RAPAZOTE, J. Thaumassite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, roč. 25, č. 1 [cit. 2017-08-13]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810003107>

[52] BAQUERIZO, L. G., MATSCHEI, T., SCRIVENER, K. L., SAEIDPOUR, M., WADSÖ, L. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research* [online]. 2015, roč. 73, [cit. 2017-08-15]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615000538>

[53] BOTHE JR., J. V., BROWN, P. W. Phase formation in the systém $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at $23\pm 1^\circ\text{C}$. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 1998, roč. 63, č. 2-3 [cit. 2017-08-15]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389498002210>

[54] FRIDRICHOVÁ, M., DVOŘÁK, K., GAZDIČ, D., HÁJKOVÁ, I. *BJ16 Maltoviny*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, ISBN 978-80-214-4973-2

[55] Ettringit. *Pinterest* [online]. Dostupné z:

<https://cz.pinterest.com/pin/309692911861313585/?autologin=true>

[56] PTÁČEK, P. Strontium Aluminate-Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications. *InTech* [online]. 2014, 350 s. [cit. 2017-12-29]. ISBN 978-953-51-1591-5. Dostupné z:

<https://www.intechopen.com/books/mostdownloaded/strontium-aluminate-cement-fundamentals-manufacturing-hydration-setting-behaviour-and-applications>

[57] Yeelimite Mineral Data. *Webmineral* [online]. [cit. 2017-08-15]. Dostupné z:

<http://webmineral.com/data/Yeelimite.shtml#.Wk04n7aE5-V>

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1: Rychlost hydratace jednotlivých slínekových minerálů v čase [7] | 16 |
| Obr. 2: Schématické znázornění vrstevnaté struktury AFm fáze [52]..... | 17 |
| Obr. 3: Charakteristická morfologie krystalů AFt fází a AFm fází [53]..... | 18 |
| Obr. 4 a 5: Molekula ettringitu a jeho mikrostruktura [54] [55] | 19 |
| Obr. 6: Graf závislosti relativní vlhkosti na teplotě [26]..... | 21 |
| Obr. 7: Graf uvádějící počet molekul H ₂ O v ettringitu v závislosti na době dehydratace [25] | 22 |
| Obr. 8: Zóny existence ettringitu v závislosti na tlaku vodní páry a teplotě. Vlevo – zóna existence, vpravo – zóna rozkladu ettringitu [25]..... | 23 |
| Obr. 9: a) Stabilita ettringitu v závislosti na koncentraci síranových iontů a pH a b) Stabilita ettringitu v závislosti na poměru Ca, Al a SO ₄ . [56]..... | 23 |
| Obr. 10: Křivky rozkladu ettringitu závislého na tlaku vodní páry a teplotě. Vlevo – zóna reformace, vpravo – zóna rozkladu ettringitu. [29] | 24 |
| Obr. 11: Graf závislosti počtu molů vody na teplotě znázorňující vratnost rozkladu ettringitu. Klesající křivka znázorňuje dehydrataci, stoupající pak rehydrataci [29] | 25 |
| Obr. 12: Minerál thaumasit [43] | 28 |
| Obr. 13: Minerál yeelimite [57] | 29 |
| Obr. 14: Minerál ternesit [49]..... | 31 |
| Obr. 15–22: Rentgenogramy hydratované soustavy hydratovaný yeelimite–alit exponované v laboratorním prostředí při teplotě 5 °C | 40 |
| Obr. 23–30: Rentgenogramy soustavy hydratovaný yeelimite–alit exponované v laboratorním prostředí při teplotě 40 °C | 43 |
| Obr. 31–38: Rentgenogramy soustavy hydratovaný yeelimite–alit exponované v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 5 °C | 45 |
| Obr. 39–46: Rentgenogramy soustavy hydratovaný yeelimite–alit exponované v prostředí nasycené vodní páry při teplotě 40 °C | 48 |
| Obr. 47–62: Termogramy soustavy hydratovaný yeelimite – alit při uložení v daném prostředí a době hydratace | 55 |
| Obr. 63–70: Rentgenogramy soustavy laboratorně uložený ettringit–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry | 59 |
| Obr. 71–77: Rentgenogramy soustavy laboratorně uložený ettringit–alit hydratované ve vodním prostředí..... | 61 |
| Obr. 78–85: Rentgenogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry | 64 |
| Obr. 86–92: Rentgenogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované ve vodním prostředí..... | 66 |
| Obr. 93: Termogram alitu | 68 |
| Obr. 94: Termogram ettringitu uloženého v laboratorním prostředí..... | 69 |
| Obr. 95–102: Termogramy soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí– alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry..... | 71 |
| Obr. 103–109: Termogramy soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí–alit hydratované ve vodním prostředí | 74 |
| Obr. 110: Termogram ettringitu uloženého v prostředí nasycené vodní páry. 74 | |

| | |
|--|----|
| Obr. 111–118: Termogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry | 77 |
| Obr. 119–125: Termogramy soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované ve vodním prostředí | 79 |
| Obr. 126: vzorek ELAP, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 10× | 81 |
| Obr. 127: vzorek ELAV, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 20× | 81 |
| Obr. 128: vzorek EVAP, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 10× | 82 |
| Obr. 129: vzorek EVAV, doba hydratace 15 dní, zvětšení a) 5× b) 20× | 82 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka č. 1: Dělení cementu dle směsnosti (ČSN EN 197-1 ed. 2) | 10 |
| Tabulka č. 2: Přehled sloučenin v portlandském slínku | 12 |
| Tabulka č. 3: Kvantifikace CaO obsaženého v uhličitanu vápenatém | 56 |
| Tabulka č. 4: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry | 79 |
| Tabulka č. 5: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v laboratorním prostředí–alit hydratované ve vodním prostředí | 80 |
| Tabulka č. 6: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované v prostředí nasycené vodní páry | 80 |
| Tabulka č. 7: Kvantifikace soustavy ettringit uložený v prostředí nasycené vodní páry–alit hydratované ve vodním prostředí | 80 |